

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Tese

**Sinterização por micro-ondas de um aço AISI 316L
reforçado com carvão de boro**

Ederson Bitencourt das Neves

Pelotas, 2018

Ederson Bitencourt das Neves

**Sinterização por micro-ondas de um aço AISI 316L
reforçado com carbeto de boro**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Professora Dr^a. Alice Gonçalves Osório

Pelotas, 2018

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

N511s Neves, Ederson Bitencourt das

Sinterização por micro-ondas de um aço AISI 316L reforçado com carbeto de boro / Ederson Bitencourt das Neves ; Alice Gonçalves Osorio, orientadora. — Pelotas, 2018.

110 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2018.

1. Aço inoxidável AISI 316L. 2. Carbeto de boro. 3. Sinterização por micro-ondas. I. Osorio, Alice Gonçalves, orient. II. Título.

CDD : 620.11063

Ederson Bitencourt das Neves

**Sinterização por micro-ondas de um aço AISI 316L
reforçado com carvão de boro**

Data da Defesa: 19/03/2018
14h30min

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a Alice Gonçalves Osório (Orientadora)
Doutora em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais pela
Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS.

Prof. Dr. Fernando Machado Machado
Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela
Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS.

Prof. Dr. Jorge Luis Braz Medeiros
Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela
Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS.

Prof. Dr. José Henrique Alano
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela
Universidade Federal de São Carlos- UFSCAR.

Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl
Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela
Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS.

Dedicatória

Aos meus pais **Luiz Carlos Portella das Neves** e
Isoila Bitencourt das Neves (*In memoriam*)

Agradecimentos

A professora doutora Alice Gonçalves Osório pela sua precisa orientação que contribuiu no desenvolvimento deste trabalho;

A professora doutora Margarete Regina Freitas Gonçalves pela ajuda inicial dentro Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM);

Aos membros da banca examinadora pelas contribuições para fechamento deste trabalho: professor doutor Fernando Machado Machado, professor doutor José Henrique Alano, professor doutor Jorge Luís Braz Medeiros e ao professor doutor Luciano Volcanoglo Biehl;

A Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) pela infra-estrutura proporcionada e a Capes pelo apoio financeiro;

Aos colegas e professores do PPGCEM e também a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho;

Aos meus pais Luiz Carlos Portella das Neves e Isoila Bitencourt das Neves (*In memoriam*) pelo incentivo e dedicação prestados durante toda minha vida.

Aos meus irmãos e melhores amigos Seigler e Everton, o meu reconhecimento e admiração. Palavras não descrevem toda a minha gratidão a vocês;

A minha namorada e companheira Marlise Moreira e ao meu enteado Oliver Moreira não só pelo amor, cumplicidade e ajuda cotidiana, mas também por entender os muitos momentos de ausência e por compartilhar das inúmeras dificuldades e vitórias.

Resumo

NEVES, Ederson Bitencourt das. **Sinterização por micro-ondas de um aço AISI 316L reforçado com carbeto de boro**. 2018.<110 f.>. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

O aquecimento por radiação micro-ondas (MO) surgiu como uma forma alternativa no campo da metalurgia do pó (M/P), com vantagens que se diferenciam de processos convencionais, dentre elas, ciclos reduzidos de processamento e economia de energia. Porém, há ainda um desconhecimento sobre o processamento de pós metálicos por MO. Dessa forma, este trabalho visa contribuir com o estudo desta técnica, empregando a sinterização sólida por radiação micro-ondas do aço inoxidável austenítico AISI 316L, e reforçando-o com partículas micrométricas de carbeto de boro- B_4C com a finalidade de avaliar a microestrutura obtida e sua resposta mecânica. Na presente pesquisa foram adotados diferentes parâmetros de processamento, com variação de tempo (15 e 60 minutos), temperatura ($1000^{\circ}C$, $1050^{\circ}C$ e $1100^{\circ}C$) e percentual em massa de B_4C (1%, 2% e 3%). As propriedades físicas foram investigadas pela curva de compressibilidade, relaxação elástica e densidade geométrica dos compactados a verde e pela densidade aparente e porosidade com tratamento estatístico das amostras sinterizadas. A caracterização microestrutural foi realizada com emprego de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Por fim, o comportamento mecânico foi avaliado pela microdureza Vickers e dureza Rockwell A. Os resultados de compressibilidade mostraram que a adição de B_4C na liga de aço inoxidável diminui a densidade a verde na medida em que se adiciona o carbeto. Ocorreu a formação de precipitados proporcional à adição de B_4C na matriz austenítica. As análises realizadas por DRX indicaram a presença das seguintes fases precipitadas: $Cr_{23}C_6$ e Cr_2O_3 . Avaliando sua resposta mecânica, concluiu-se que o material produzido pela mistura entre o aço inoxidável austenítico com B_4C apresentou uma efetiva elevação na dureza em todos os percentuais adotados, com a otimização de parâmetro para temperatura de sinterização de $1100^{\circ}C$, tempo de 15 minutos e percentual em peso de 3% de B_4C .

Palavras-chave: aço inoxidável AISI 316L; carbeto de boro; sinterização por micro-ondas.

Abstract

NEVES, Ederson Bitencourt das. **Microwave sintering of AISI 316L steel reinforced with boron carbide**. 2018. .<110 f.>. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

Microwave heating (MW) has emerged as an alternative process in powder metallurgy (PM), with advantages that differ from conventional processes, among others, reduced processing cycles and energy savings can be quote. However, there is still a lack of understanding about the processing of metallic powders by MW. The main goal of this work is to contribute to the study of this technical, employing the solid sintering by microwave radiation of an austenitic stainless steel AISI 316L, and afterwards reinforcing this steel with boron carbide (B_4C), in order to evaluate the microstructure obtained and the mechanical response of the material developed. In the present research, different processing parameters were used, varying the time (15 and 60 minutes), temperature ($1000^{\circ}C$, $1050^{\circ}C$ and $1100^{\circ}C$) and percentage by weight of B_4C (1%, 2% and 3%). The physical properties were investigated by the compressibility curve, elastic relaxation and geometric density of the green samples and by the apparent density and porosity with statistical treatment of the sintered samples. Microstructural characterization was performed using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Finally, the mechanical behavior was evaluated by the Vickers microhardness and Rockwell A hardness. The compressibility results showed that the addition of B_4C in the stainless steel alloy decreases the green density as the carbide is added. The precipitation of other phases was evidenced, and their appearance is proportional to the addition of B_4C in the austenitic matrix. Analyses performed indicated the presence of the following phases: $Cr_{23}C_6$ and Cr_2O_3 . According to the results obtained concerning the mechanical response, one concluded that the material produced by the mixture between austenitic stainless steel and B_4C presented an effective increase in hardness in all tested percentages, with the optimization of sintering temperature of $1100^{\circ}C$, time of 15 minutes and percent by weight of 3% of B_4C .

Keywords: stainless steel AISI 316L; boron carbide; microwave sintering

Lista de Figuras

Figura 1- Gráfico com publicações mostradas no science direct referentes a "metal sintering by microwave" de 1999 a jan/ 2018.	19
Figura 2- Fluxograma dos processos por Metalurgia do Pó	22
Figura 3- Morfologias dos pós comercializados: (a) esférico, (b) arredondado, (c) angular, (d) irregular, (e) poligonal, (f) esponjoso.....	24
Figura 4- Curvas de compressibilidade para pós de ferro comerciais	26
Figura 5- Aspecto das regiões do pescoço de sinterização.....	28
Figura 6- Espectro eletromagnético e frequências usadas no processamento por micro-ondas.....	33
Figura 7- Visão superior e lateral da válvula magnetron	38
Figura 8- Forno micro-ondas a) Utilizado para processamento de pós-metálicos....	39
Figura 9- Família de ligas de aços inoxidáveis	48
Figura 10- Estrutura cristalina do B_4C	50
Figura 11- Correlação entre a rede e a célula romboédrica (vermelha) e as células hexagonais (azuis) da unidade.....	52
Figura 12- Sistema Fe-B.....	53
Figura 13- Seleção de parâmetros de processamento	55
Figura 14- Fluxograma do procedimento experimental	56
Figura 15- Micrografias obtidas via MEV do pó de AISI 316L	63
Figura 16- Difratoograma do aço inox 316L utilizado como matéria prima.....	64
Figura 17- Resultado da distribuição de tamanho do pó de 316L	64
Figura 18- Micrografias obtidas via MEV do pó de carbeto de boro	65
Figura 19- Difratoograma do pó de carbeto de boro utilizado como matéria prima....	66
Figura 20- Resultado da distribuição de tamanho do pó de B_4C	66
Figura 21- Densidade a verde (g/cm^3) do compactado em relação à tensão (MPa) ..	67
Figura 22- Variação dimensional dos Grupos (A, B, C e D) representada pela relaxação elástica após extração da matriz à uma pressão de compactação de 750MPa.	68
Figura 23- Densidade dos compactos sinterizados	70
Figura 24- Percentual de porosidades das amostras sinterizadas	72
Figura 25- Micrografia por microscopia optica da amostra A60/100.....	74

Figura 26- Micrografia por microscopia óptica da amostra B15/1100.....	74
Figura 27- Micrografia por microscopia óptica da amostra C60/1100	75
Figura 28- Micrografia por microscopia óptica da amostra D15/1100	75
Figura 29- Micrografia da amostra A60/1100 capturada por MEV.....	77
Figura 30- Micrografia da amostra B15/1100 (1%B ₄ C /15min/1100°C) capturada por MEV	78
Figura 31- Micrografia da amostra C15/1100 (2%B ₄ C /15min/1100°C) capturada por MEV	79
Figura 32- Microestrutura da amostra C60/1100 (2%B ₄ C /15min/1100°C) capturada por MEV	80
Figura 33- Microestrutura da amostra D15/1100 (3%B ₄ C /15min/1100°C) capturada por MEV	81
Figura 34- Caracterização qualitativa dos elementos presentes na região de precipitado da amostra B15/1100 por MEV b) Espectro geral gerado por EDS MEV-EDS em linha c) MEV-EDS em linha.....	82
Figura 35- Caracterização qualitativa dos elementos presentes na região de precipitado da amostra C60/1100 por MEV b) Espectro geral gerado por EDS MEV-EDS em linha c) MEV-EDS em linha.....	83
Figura 36- Caracterização qualitativa dos elementos presentes na região de precipitado da amostra D15/1100 por MEV b) Espectro geral gerado por EDS MEV-EDS em linha c) MEV-EDS em linha.....	84
Figura 37- Análise de difração de raios X da amostra D15/1100	85
Figura 38- Microdureza média das amostras	88
Figura 39- Micrografia da Amostra D15/1100 com captura de microindentação	89

Lista de Tabelas

Tabela 1- Mecanismos de obtenção dos particulados	23
Tabela 2- Profundidade de penetração de micro-ondas em alguns metais a frequência de 2,45GHz	36
Tabela 3- Efeitos da radiação micro-ondas na sinterização de materiais	41
Tabela 4- Tipos e principais características de aços inoxidáveis.....	47
Tabela 5- Principais propriedades do B ₄ C	51
Tabela 6- Composição química AISI 316L.....	54
Tabela 7- Pó de B ₄ C	54
Tabela 8- Densificação a verde dos compactados	68
Tabela 9- Densidade das amostras sinterizadas	69
Tabela 10- Porosidade média dos compactados sinterizados	71
Tabela 11- Valores de microdureza vickers HV _{0,3}	87
Tabela 12- Valores de dureza HRA	90

Lista de Abreviaturas e Siglas

AI	Aços Inoxidáveis
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Sistema americano para a classificação dos aços)
ASM	<i>American Society for Metals</i> (Sociedade Americana de Metais)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Ensaio de Materiais)
B₄C	Carbeto de Boro
BSE	<i>BackScattering Electron</i> (Elétrons retro-espalhados)
CCC	Rede cristalina cúbica de corpo centrado
CEME-SUL	Centro de Microscopia Eletrônica da Região Sul
D₅₀	Mediana da distribuição do tamanho das partículas, 50% das partículas tem um diâmetro inferior a este tamanho.
DRX	Difração de Raios X , do inglês (XRD) <i>X-ray diffraction</i>
DTA	Análise térmica diferencial, do inglês (DTA) <i>differential thermal analysis</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X)
EHF	<i>Extrematedly High Frequencies</i> (Frequências Extremadamente Elevadas)
EL	Elementos de Liga
EM	Espectro Electromagnético
Furg	Fundação Universidade Federal do Rio Grande
GHz	Giga-hertz
HRA	Dureza Rockwell A
HV	Dureza Vickers
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional para Padronização)
LAPEM	Laboratório de Pesquisa em Materiais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MHz	Mega-hertz
M/P	Metalurgia do Pó
MIM	<i>Metal Injection Molding</i> (Moldagem por injeção de pós metálicos)
MPIF	<i>Metal Powder Industries Federation</i> (Federação de Indústrias de pós metálicos)
MO	Micro-ondas
MPa	Megapascal
MW	<i>Microwave</i> (micro-ondas)
NBR	Norma brasileira aprovada pela Associação Brasileira de Normas Tecnicas (ABNT)
PM	<i>Powder Metallurgy</i> (Metalurgia do pó)
UHF	<i>Ultra high frequency</i> (Frequência Ultra Alta)
SHF	<i>Super High Frequency</i> (Frequência Super Alta)
UFPeI	Universidade Federal de Pelotas
Unipampa	Universidade Federal do Pampa
SE	<i>Secondary Electron</i> (Elétrons secundários)
TCC	Rede cristalina tetragonal de corpo centrado

Lista de símbolos

Símbolo	Significado	Unidade
h	Altura	[mm]
d	Densidade	[g/cm ³]
d	Profundidade de penetração da radiação	[μm]
m	Massa	[g]
P	Potência absorvida	Joules
E	campo elétrico	N/C
E	Módulo de elasticidade	N/mm ²
H	Campo magnético	Tesla
T	Tensão	Pa
t	tempo	s
p	Pressão de compactação	[N/mm ²]
T_s	Temperatura de sinterização	[°C]
V	volume	[cm ³]
n_p	porosidade	[%]
Q	Energia de ativação	-
R	Constante universal dos gases	-
J	Fluxo de átomos	-
D	Coefficiente de difusão	[cm ² /s]
2θ	Ângulo de difração	(°)

Sumário

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo geral	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
3 JUSTIFICATIVA E LIMITAÇÕES DO TRABALHO.....	21
4 REVISÃO DE LITERATURA	22
4.1 Metalurgia do Pó	22
4.1.1 Métodos de obtenção de pós.....	23
4.1.2 Caracterização dos pós	24
4.1.3 Mistura entre pós	24
4.1.4 Compactação dos pós	25
4.1.5 Sinterização	27
4.1.5.1 Difusão	28
4.1.6 Métodos de sinterização	29
4.2 Sinterização por micro-ondas.....	31
4.2.1 Perspectiva histórica no uso de micro-ondas	31
4.2.2 Radiação de micro-ondas para processamento de materiais	33
4.2.3 O forno de micro-ondas	37
4.2.4 Efeitos das interações de micro-ondas em materiais.....	39
4.2.5 Sinterização de metais por micro-ondas.....	42
4.3 Sinterização para reforço de aços inoxidáveis austeníticos	44
4.4 Aços inoxidáveis.....	46
4.5 Carbetos de boro- B_4C	50
4.6 Sistema Fe-C-B e sistema Fe-B	52

5 MATERIAIS E MÉTODOS	54
5.1 Matérias-primas.....	54
5.2 Metodologia Experimental	54
5.2.1 Caracterização dos pós	57
5.2.2 Formulação, mistura e compactação	57
5.2.3 Variação dimensional.....	58
5.2.4 Sinterização	58
5.2.5 Densidade aparente dos sinterizados	59
5.2.6 Determinação da Porosidade	59
5.2.7 Metalografia	60
5.2.8 Caracterização microestrutural e mecânica	60
5.2.8.1 Microscopia óptica.....	60
5.2.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	61
5.2.8.3 Difratometria de raios X.....	61
5.2.8.4 Ensaio de microdureza Vickers (HV).....	61
5.2.8.5 Ensaio de dureza Rockwell A (HRA)	62
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
6.1 Pó de aço inoxidável AISI 316L.....	63
6.2 Pó de carbetto de boro	65
6.3 Caracterização das propriedades físicas.....	66
6.3.1 Curva de compressibilidade	66
6.3.2 Variação dimensional	68
6.3.3 Densidade	69
6.3.4 Porosidade	71
6.4 Caracterização Microestrutural.....	73
6.5 Avaliação das propriedades mecânicas	86

6.6 Considerações finais	90
7 CONCLUSÕES.....	92
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
9 PRODUÇÃO CIENTÍFICA	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
APÊNDICES	107
Apêndice A	108
Apêndice B	109
Apêndice C	110
Apêndice D	111
Apêndice E.....	112

1 INTRODUÇÃO

A descoberta de novos materiais é a base para o desenvolvimento de qualquer civilização. A ciência e engenharia de materiais busca e por muitas vezes viabiliza soluções no desenvolvimento de novos materiais para aplicações específicas que aperfeiçoem processos, reduzem etapas e custos, elevando a qualidade, agregando tecnologia e valor ao produto para que retornem na forma de lucro. Muitos processos de fabricação são utilizados no desenvolvimento de novos materiais, dentre os existentes, merece destaque a Metalurgia do Pó (M/P).

Thümmeler e Oberacker (1993) e Angelo e Subramanian (2009) expõem a M/P como uma tecnologia de processamento que se desenvolveu principalmente para viabilizar o processamento de metais com elevado ponto de fusão e também na fabricação de metal duro para matrizes de conformação, extrusão e corte conforme relatam. Esse processo apresenta algumas vantagens como, por exemplo: controle rigoroso da composição química; perda mínima de matéria prima; bom acabamento superficial; uso mais eficiente de energia; processo de fácil automação com boa tolerância dimensional que muitas vezes dispensa operações posteriores de usinagem (GERMAN,1994)

Dentre inúmeros materiais existentes formados a partir de elementos presentes na natureza, merece destaque a liga de aço inoxidável austenítico AISI 316L que apresenta um baixo teor de carbono com ampla faixa de concentrações de elementos químicos, com nomenclatura presente em especificações em outras diferentes normas, tais como: ASTM A240, ASTM A276, ASTM A 269, ASTM F138 e ISO 5832-1 (NBR ISO 5832-1, no Brasil). As especificações citadas pelas normas são importantes para a escolha do aço mais adequado para cada aplicação. Nas ultimas décadas o aço inoxidável 316L vem ganhando cada vez mais espaço devido as suas excelentes propriedades de resistência à corrosão, acabamento superficial e capacidade de conformação. Na indústria o mesmo está presente nas mais variadas aplicações como em tubos, tanques, reatores, trocadores de calor e condensadores e mais recentemente avaliada sua compatibilidade no uso em aplicações biomédicas específicas (MARIOTTO, 2011; BUSS, 2011; HERMAWAN, 2011, NOGUEIRA, 2013, SILVA 2013).

Apesar de seu potencial, essa liga tem uso limitado condicionado a sua baixa dureza o que afeta sua resistência ao desgaste. Os tratamentos térmicos não surtem efeito para o aumento de sua dureza devido a sua estrutura austenítica estabilizada principalmente pela presença de níquel (FURUKAVA, 2007). Uma solução prevista para elevar suas propriedades mecânicas é pelo emprego da M/P com a inserção em sua matriz de um material mais duro, como por exemplo, o carbetos de boro- B_4C (MILAN, 2004 p.59; RAJKUMAR, 2014).

A utilização do B_4C como reforço se torna atraente principalmente por suas propriedades diferenciadas de alta dureza, alta resistência ao desgaste, alto ponto de fusão, alto módulo de Young e boa condutividade térmica (TURATTI, 2009). Ele é recomendado também para blindagem de veículos, aeronaves e coletes a prova de balas (SONBER *et al.*, 2015). Uma forma de se inserir o B_4C na matriz do aço inoxidável 316L é pelo processo de M/P empregando aquecimento por radiação micro-ondas.

Conforme Agrawal *et al.*(2008), a energia de micro-ondas, surgiu durante a Segunda Guerra Mundial, como uma forma de radar e logo em seguida como um meio versátil de energia para utilização em diversos campos, tais como: comunicações, processamento de alimentos, produtos de vulcanização de borracha, têxteis e madeira, medicamentos, reações químicas, secagem e sinterização do pó cerâmico, entre outros. Isso foi motivado principalmente por suas vantagens sobre métodos convencionais de aquecimento que incluem melhorias substanciais nas a reações e difusões cinéticas; tempos de ciclos mais curtos; microestruturas mais homogêneas comparadas a métodos tradicionais o que conduzem a produtos de melhor qualidade e sem esquecer a sua economia energética (AGRAWAL, 2013).

As vantagens no uso do aquecimento por micro-ondas propiciaram estudos recentes com materiais metálicos, com destaque para pós-comerciais de diversas composições de liga, incluindo ferro, cobre, alumínio, níquel, molibdênio, cobalto, titânio, tungstênio, entre outros. Isso abriu uma nova área de investigação para análise de vantagens no uso de micro-ondas em materiais metálicos, gerando oportunidades em atender as crescentes necessidades no desenvolvimento de novos materiais.

A Figura 1 evidencia um aumento nas publicações na área de sinterização de metais utilizando micro-ondas "*metal sintering by microwave*" que em 1999 foram publicados 134 textos relacionados ao assunto, subindo para 833 em 2017.

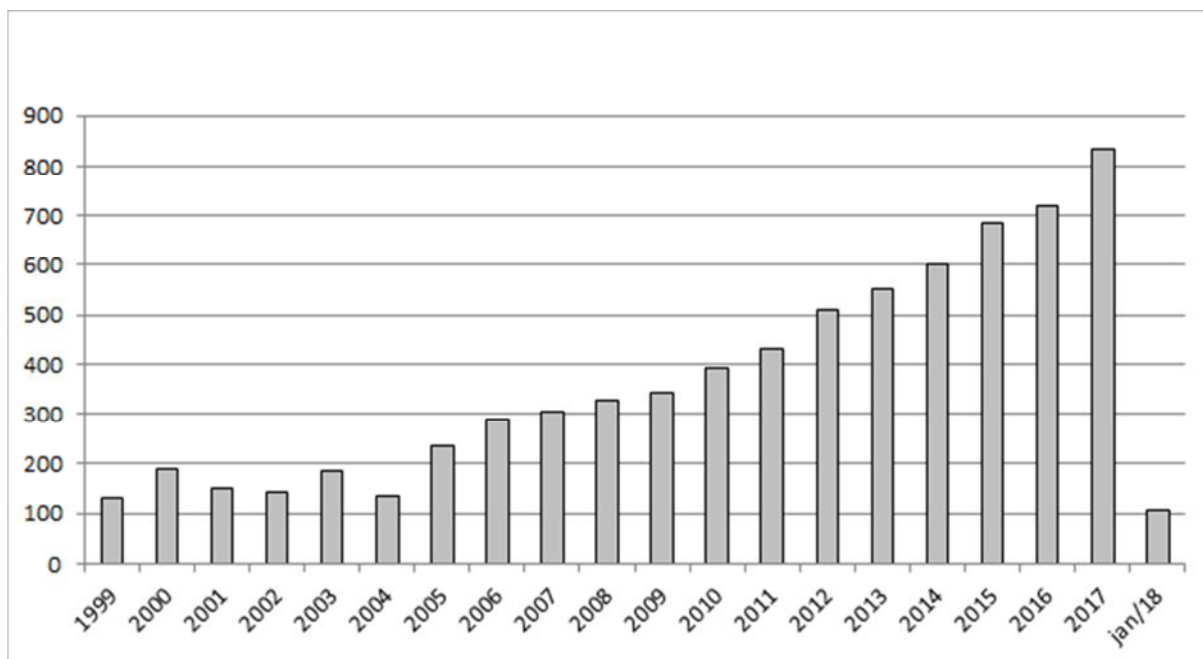


Figura 1- Gráfico com publicações mostradas no science direct referentes a "*metal sintering by microwave*" de 1999 a jan/ 2018.

Fonte: ScienceDirec.com (acesso em Dez. 2017)

O processamento por sinterização por micro-ondas de aços inoxidáveis configura-se como uma alternativa a técnicas convencionais. O emprego desta técnica para reforço do aço 316L, empregando carbeto de boro como aditivo é inédito, e visa colaborar com as muitas investigações em curso que buscam alternativas de reforço de materiais metálicos. Para tanto, o material desenvolvido foi investigado por técnicas de caracterização microestrutural, avaliação das propriedades físicas e dureza obtida em diferentes parâmetros. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo sinterizar por radiação micro-ondas uma liga de aço inoxidável AISI 316L reforçada com partículas dispersas de B_4C e caracterizar os produtos obtidos quanto as suas propriedades físicas, microestrutura e dureza.

2.2Objetivos específicos

- Avaliar diferentes quantidades em massa de aditivo de B_4C para reforço do aço AISI 316L;
- Estudar a influência na compressibilidade da liga AISI 316L ocasionada pela adição de B_4C ;
- Avaliar a influência dos parâmetros de sinterização (tempo, temperatura e adição de B_4C) na densidade e microestrutura;
- Investigar a influência da adição do B_4C na dureza do material desenvolvido.

3 JUSTIFICATIVA E LIMITAÇÕES DO TRABALHO

A sinterização de pós metálicos por micro-ondas emergiu como uma opção aos processos convencionais, com intrínsecas vantagens, dentre elas destacam-se: microestruturas refinadas resultando em melhores propriedades mecânicas, eficiência energética e a economia de tempo de processamento, o que contribui com a redução dos ciclos de sinterização (THOSTENSON, 1999; CLARK, 2000; MA *et al.*, 2007; MENEZES, 2007; LEONELLI, 2008; HOYOS, 2013; MONDAL, 2014; INVERNO, 2015).

O forno micro-ondas além de apresentar uma considerável economia de energia elétrica se comparado ao forno resistivo, também possibilita realizar ciclos de processamento menores, próximos a $\frac{1}{3}$ de tempos adotados em fornos convencionais, permitindo uma redução em custos de produção (NEVES *et. al*, 2017).

Mesmo com todas estas vantagens já comprovadas, existem muitas dúvidas quanto à eficácia do aquecimento por MO. Este trabalho visa contribuir para uma melhor compreensão dos estudos relacionados à sinterização de ligas metálicas reforçadas com pós-cerâmicos empregando a tecnologia de micro-ondas.

O presente trabalho foi limitado ao uso de um forno micro-ondas sem atmosfera controlada. O autor Mishra (2014) lembra que o efeito da oxidação na sinterização de pó de metal por micro-ondas é menor em comparação com a sinterização convencional. No entanto, cabe ressaltar que a superfície das amostras foi descartada devido à oxidação inerente ao processo sem o controle de atmosfera no interior do forno.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 Metalurgia do Pó

A M/P é um processo metalúrgico que tem como característica específica de que a temperatura permaneça abaixo da temperatura de fusão do elemento constituinte principal e também tem como particularidade a sua indução a anisotropia proporcionando diferentes propriedades em diferentes direções do material sinterizado (ASM, 2004; CRISTOFOLINI *et al.*, 2012).

Este processo abrange algumas etapas específicas como: caracterização da matéria-prima (pós-metálicos e/ou não metálicos); se o material for composto por mais de um elemento ocorrerá à mistura de pós (formando uma liga ou composto); compactação de pós e por fim a sinterização realizada por diferentes técnicas. A Figura 2 apresenta as principais etapas presentes no processo de M/P.

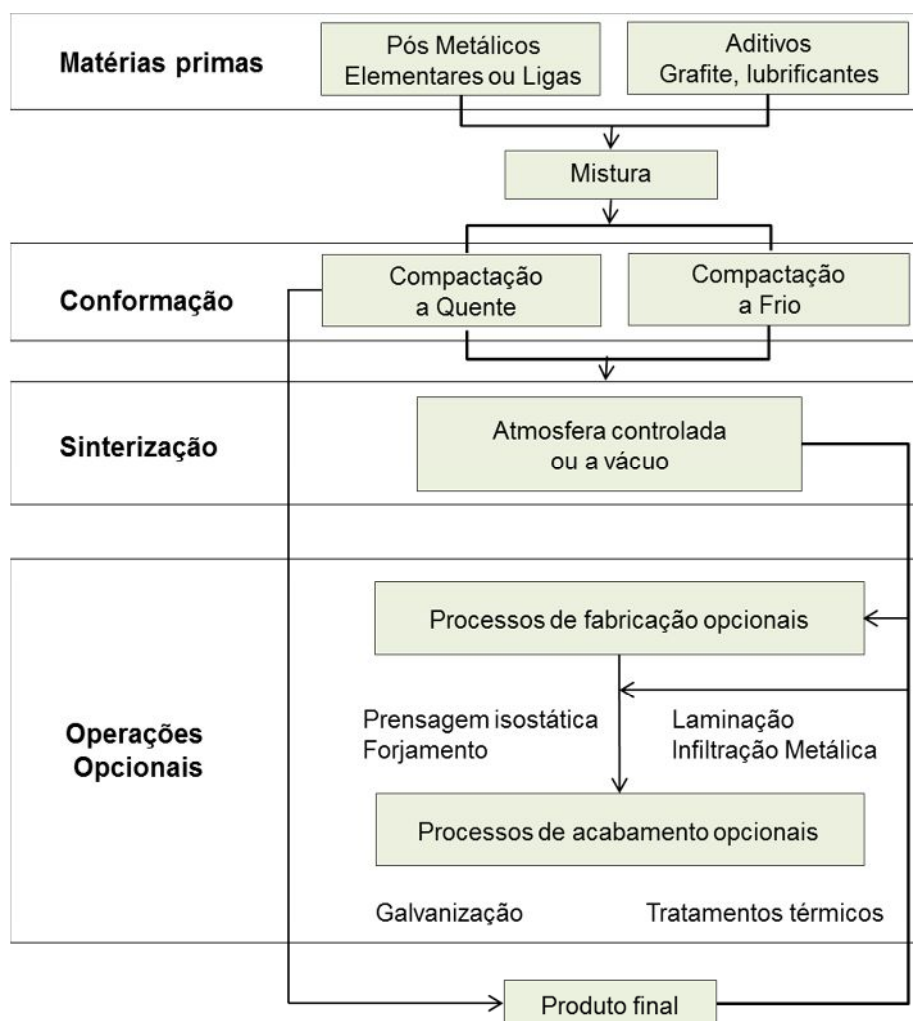


Figura 2- Fluxograma dos processos por Metalurgia do Pó
 Fonte: Adaptado de METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION, 2012.

4.1.1 Métodos de obtenção de pós

O uso de pós elementares incide a um controle preciso do processo de sinterização, a composição final e estrutura são obtidas por interdifusão dos elementos de liga. Os mecanismos que envolvem a sinterização abrangem sua mistura percentual dos elementos constituintes; compactação e sinterização (ASM, 2004). A produção de pós metálicos é influenciada por seu uso e custo de fabricação, eles podem ser produzidos por processos mecânicos, físicos e ou químicos. Os processos de produção de pós metálicos se dá por ação: mecânica (trituração e moagem), química (diminuição de um composto em estado sólido), eletroquímica, atomização (gás, água e centrífuga) entre outras (NEVES, 2005).

O controle do tamanho da partícula e a sua distribuição é uma condição para o processo da sinterização que delimita os efeitos sobre as propriedades mecânicas de resistência, dureza e densidade do produto final, e informações imprecisas sobre estes dados podem levar a perda de todo o processo. Em geral, são utilizados quatro mecanismos de obtenção de particulados, conforme ilustra (FURUKAVA, 2007) na Tabela 1:

Tabela 1- Mecanismos de obtenção dos particulados

Processos físicos (Atomização)	Nesse processo, os metais fundidos são separados em pequenas gotículas e rapidamente resfriados antes que os mesmos entrem em contato com outros corpos. Um fino fio do metal fundido é pulverizado com a aplicação de jatos de gás ou líquido. Em princípio, através desta técnica, todos os metais podem ser transformados em pó, não sendo utilizados para formação de determinadas ligas metálicas.
Eletrolise	Utilizados para certas condições de temperatura, concentração e composição para que metais possam ser depositados em forma de pó.
Processos químicos	Para esse processo os pós são tratados por oxi-redução, precipitação e decomposição química de um composto. Os pós tratados quimicamente apresentam uma grande variedade nas suas propriedades.
Processos mecânicos	Envolve a quebra de partículas menores e diferente dos outros métodos, a redução em estado sólido pode produzir nano estruturas, não pela aglomeração, mas pela quebra da estrutura maior como resultado de severas deformações plásticas, tornando-se um método usual para produção de materiais nano cristalinos com baixo custo e aplicabilidade na maioria dos materiais. Utiliza-se principalmente por moagem de alta energia.

Fonte: FURUKAVA, 2007.

4.1.2 Caracterização dos pós

Casagrande (2011) e Mello Junior (2011) lembram que a etapa de caracterização do pó é importante para identificar os parâmetros (tamanho e forma das partículas, topografia, composição química, pureza, escoabilidade, densidade, etc.). Esses dados indicam a influência dos mesmos no processamento dos sinterizados. A distribuição de tamanho de partículas é relevante na M/P, pois corresponde a grande parte das propriedades finais da peça obtida (HÖGANÄS, 2013). A Figura 3 apresenta a morfologia de algumas partículas metálicas.

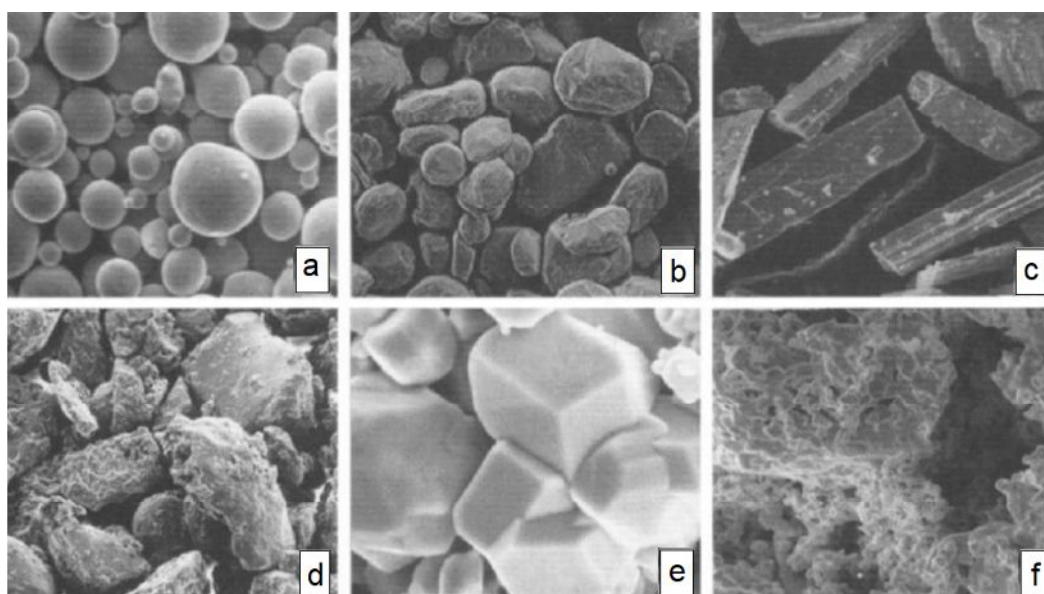


Figura 3- Morfologias dos pós comercializados: (a) esférico, (b) arredondado, (c) angular, (d) irregular, (e) poligonal, (f) esponjoso
Fonte: Thümmeler e Oberacker, 1993.

A forma de uma partícula é ligada ao processo de obtenção do pó. Algumas técnicas são utilizadas para verificar o tamanho de uma partícula, como: peneiramento, dispersão de luz, análise por microscopia óptica e análise por microscopia eletrônica de varredura (ZANI, 2013).

4.1.3 Mistura entre pós

Etapa do processo na qual se define a composição química do material que será adicionado no misturador em suas respectivas proporções. A mistura entre pós é uma forma mais acessível de se obter materiais por M/P, pois ocorre com menor tempo e custo, em relação aos processos de obtenção dos pós pré-ligados e pré-difundidos (DONALDSON *et al.*, 2002).

Para Sontea e Liviu (2002) o objetivo da mistura entre pós é proporcionar uma combinação homogênea entre os pós, com o uso de ligantes que atribuem plastificação e resistência a verde após a conformação e lubrificantes que reduzem o atrito entre partículas e as paredes do molde. Um aspecto favorável ao uso da mistura está relacionado à compactação, pois não apresenta redução expressiva da densidade a verde, em consequência da utilização de uma fração de pós com elevada compressibilidade, onde a porosidade não aumenta significativamente. Um aspecto desfavorável em seu uso, à possibilidade de segregação nas etapas de preparação da mistura, compactação e sinterização (HWANG *et al*, 2002).

4.1.4 Compactação dos pós

A compactação dos pós visa aumentar a ligação das partículas e reduzir a fração de poros (vazios) elevando a densidade com a finalidade de melhorar a resistência a verde e facilitando o manuseio das pastilhas (amostras) antes da sinterização. Os principais tipos de compactação são: pós e matrizes aquecidas ou a temperatura ambiente, matrizes moles ou duras, cilindros de laminação e ondas de choque. As pressões de compactação variam com os materiais a serem produzidos e os lubrificantes adicionados à mistura dos pós (NEVES, 2005; MELLO JUNIOR, 2011).

A compressibilidade de um pó é afetada por vários fatores que definem a integridade do material:

- Dureza do metal ou da liga metálica;
- Quanto menor a quantidade de poros, maior a compressibilidade;
- A compressibilidade é afetada pela presença de lubrificantes sólidos, devido a sua dureza. A adição de grafita e enxofre geralmente prejudica a compressibilidade.

As propriedades de resistência dos componentes sinterizados aumentam com o aumento da densidade, mas sua economia cai com o aumento da absorção de energia, dessa forma, é mais desejável, por razões econômicas e técnicas, alcançar a maior densidade compactada possível com a menor pressão possível, conforme pode ser visualizado na curva de compressibilidade da Figura 4. Para o material testado entre 700 e 800 MPa a densidade começa a estabilizar, não sendo necessário aumentar a pressão de compactação para o molde com diâmetro inferior a 25 mm (HOGANAS, 2013).

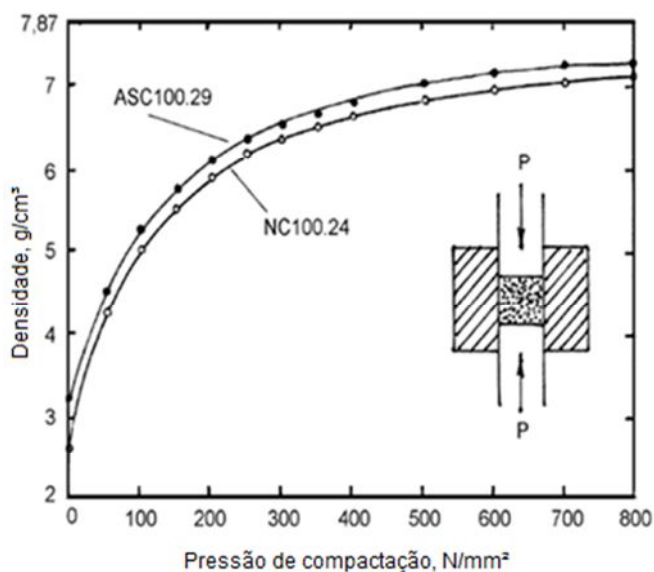


Figura 4- Curvas de compressibilidade para pós de ferro comerciais
 Fonte: Adaptado de Höganäs, 2004.

Existem várias formas de conformar o pó, cada uma com suas características, vantagens e desvantagens, sendo importante observar que para cada formato de peça, tamanho ou material existe um processo mais adequado de conformação do pó, dentre os vários processos existentes, o autor Iervolino (2013), apresenta três tipos principais:

- MIM (*Metal Injection Molding*) usado na produção de grandes lotes de peças com formatos complexos com a matéria prima composta por uma massa polimérica e por partículas de pó metálico. Esta massa é conformada como em um processo de injeção plástica, o que permite a obtenção de peças com formatos complexos e densidade entre 95 e 99% após sinterização.
- Compactação Isostática é voltada à produção de pequenos lotes de peças com dimensões maiores, porém é de baixa precisão dimensional e geralmente a peça deve passar por processos posteriores de usinagem e retífica. Consiste na colocação do pó metálico em recipientes flexíveis que são posteriormente compactados a pressões entre 100 e 500 MPa.
- Compactação uniaxial indicado para produção de grandes lotes ligada a uma alta precisão dimensional e ao baixo custo.

O autor Neves (2005) observa que a compressibilidade de uma mistura de pós pode ser modificada por diferentes parâmetros, tais como: tamanho e geometria da

partícula, forma de aplicação da pressão e propriedades físicas do material particulado, dessa forma, a compressibilidade influencia diretamente a densidade a verde, o nível de porosidade e a recuperação elástica. Os mecanismos que envolvem a compactação uniaxial são: rearranjo e reorientação, deformação elástica, deformação plástica e fragmentação associada à presença de materiais frágeis. Sua densificação por compactação simples pode chegar até 95% quando são utilizados processos especiais, tais como a dupla compactação e dupla sinterização (IERVOLINO, 2013).

A norma ASM (2008) nota que em baixas pressões o aumento da densidade a verde resulta o rearranjo das partículas, até um empacotamento máximo do pó. Isto depende de tamanho e formato das partículas, onde o comportamento dos pós durante o preenchimento da matriz e na compactação influenciam o valor e a distribuição da densidade a verde.

4.1.5 Sinterização

Conforme Thümmeler e Oberacker (1993) a sinterização pode ser definida como sendo o transporte de matéria, ativado termicamente, em uma massa de pós ou em um compactado poroso, que resulta na diminuição da superfície específica livre (devido ao crescimento de contatos entre as partículas), na redução do volume e na alteração da geometria dos poros.

Neves (2005) e Grupo Setorial de Metalurgia do Pó (2009), o processo consiste em aquecer as partículas de pó, em temperaturas inferiores ao ponto de fusão, de pelo menos um dos constituintes majoritários, com o objetivo de promover a união entre as partículas com a movimentação dos átomos, por meio da formação de um pescoço de sinterização, que eleva a resistência mecânica do sinterizado. Normalmente, a temperatura de sinterização é da ordem de $2/3$ a $3/4$ da temperatura de fusão do elemento principal constituinte.

Mello Junior (2011) relata que durante a sinterização, as áreas de contato formadas na compactação apresentam redução da área superficial e do raio de curvatura, podendo ocorrer uma diminuição do tamanho da partícula, resultando no aumento da força motora do processo com a redução de energia total do sistema e com a ampliação de contato Interpartícula e os caminhos de difusão. Já a avaliação do parâmetro temperatura é fundamental para o processo de sinterização, pois é o

agente ativador do processo de difusão, permitindo os movimentos em nível atômico, responsável por todas as transformações e reações que ocorrem na sinterização (KNEWITZ, 2009).

A medição da contração volumétrica, tamanho dos grãos e dos poros em função das variáveis do processo é usada para compreender a cinética que ocorre durante a sinterização em função das variáveis do processo tais como: temperatura, tempo, taxa de aquecimento, atmosfera e tamanho inicial do pó (SOUZA JUNIOR, 2008).

4.1.5.1 Difusão

Conforme Gomes (1995) no processo de difusão o movimento atômico nos metais pode ser modelado de diferentes formas, por exemplo: difusão por lacuna ou vacância e a difusão intersticial.

A difusão depende da quantidade de transporte de um elemento para dentro de outro, em virtude do tempo e sua taxa de transferência de massa. A movimentação atômica à temperatura ambiente é pequena, no entanto, aumenta significativamente com a elevação da temperatura que tem uma enorme influência sobre os coeficientes de difusão e sobre as taxas de difusão. A diferença de concentração de lacunas nas superfícies, com diferentes raios de curvatura causa um elevado fluxo de difusão para regiões com baixo raio de curvatura, conforme representado na Figura 5.

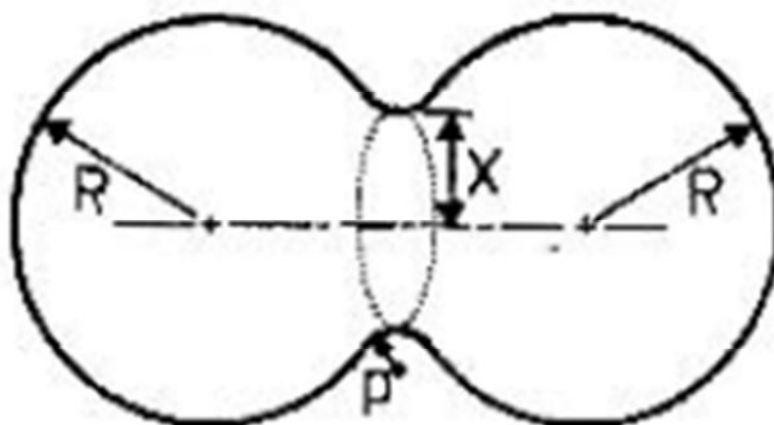


Figura 5- Aspecto das regiões do pescoço de sinterização
Fonte: Neves, 2005.

4.1.6 Métodos de sinterização

Cada técnica de sinterização possui características específicas e sua aplicação é determinada pelas propriedades que se pretende alcançar nos materiais sinterizados, dentre técnicas consolidadas e técnicas recentes, destacam-se:

- **Sinterização em forno resistivo:**

Bastante utilizado em escala industrial. As amostras são sinterizadas pela temperatura gerada pelos “resistores”. As características desses fornos são suas baixas taxas de aquecimento e resfriamento, devido sua “inércia térmica”. Os fornos também permitem o controle de atmosfera em que se deseja sinterizar (exemplo: argônio, nitrogênio, hidrogênio, etc.).

- **Sinterização sob pressão:**

Utiliza simultaneamente a pressão para intensificar o transporte de matéria por deformação plástica e deslizamento de partículas e a temperatura que é responsável pelo aumento de transporte de material. Esta técnica é indicada para materiais que são dificilmente sinterizados somente por aquecimento ou quando se quer garantir o fechamento completo da porosidade de estruturas usualmente sinterizadas apenas por aquecimento. Existem dois tipos, são elas: prensagem isostática a quente e a prensagem uniaxial a quente (BRITO, 2007).

- **Sinterização reativa:**

Utiliza uma reação no material para auxiliar o processo de sinterização. Reações entre componentes podem criar novas fases, com diferentes difusividades; gradientes de composição e liberação de energia, que aumenta a temperatura da amostra, aumentando consequentemente a difusão atômica sem que seja necessário maior gasto de energia no forno de sinterização. Utilizado para sistemas que apresentam reações entre os componentes no processo de sinterização, não sendo indicados para reagentes cujos resultantes se opõem à cinética de sinterização, de modo que pode ser impossível sinterizar tais sistemas. Este tipo de sinterização não pode ser realizada em fornos resistivos convencionais (SILVA, 1998).

- **Sinterização por plasma:**

O plasma é um gás ionizante e condutor elétrico que pode ser gerado com o uso de energia que se ioniza em certo nível garantindo a estabilidade da energia ionizante. São três os tipos mais empregados de energia ionizante: calor, radiação e descarga elétrica. A sinterização por plasma consiste em expor a amostra sob sinterização a um plasma inerte ou reativo. O aquecimento se dá por bombardeio dos íons do plasma sobre a superfície externa da amostra, principalmente, caso a amostra esteja em contato direto com o plasma, ou por radiação, caso a amostra esteja isolada. Em ambos os casos, o aquecimento da amostra acontece de seu exterior para o interior.

O aquecimento pode se dar muito rapidamente, possibilitando taxas de aquecimento da ordem de 150°C/min e, devido à condução de calor na amostra, grandes gradientes de temperatura na amostra são teoricamente possíveis. É importante ressaltar, todavia, que este efeito deve ser produzido apenas na superfície externa das amostras, uma vez que o plasma não penetra na porosidade da amostra verde, não havendo, então, produção de defeitos nas partículas interiores. Assim, este tipo de influência deve se restringir ao exterior da amostra e sua influência total sobre a sinterização pode ser desprezível, mas não necessariamente sua influência sobre as propriedades mecânicas da peça (BRITO, 2007).

Rajeswari (2010) aponta que a sinterização por plasma apresenta altas taxas de aquecimento pelo efeito joule e a limpeza superficial de pós pela aplicação de pressão durante o processo de sinterização. Com amostras condutoras, os melhores resultados podem ser conseguidos com uso de uma corrente mais alta (SAHEB *et al.*, 2012).

- **Sinterização seletiva por laser:**

Consiste em dirigir um feixe de laser sobre a amostra, provocando aquecimento. Esta técnica ainda não é usada para sinterização em escala industrial. Ela foi desenvolvida para o trabalho de prototipagem rápida com polímeros e recentemente em pesquisas com metais e cerâmicos.

4.2 Sinterização por micro-ondas

O aquecimento da amostra sinterizada por esta técnica ocorre pela dispersão de energia eletromagnética numa faixa de micro-ondas selecionadas para este fim, geralmente 2,45 GHz. Há uma variedade de materiais que vem sendo processados a partir dessa tecnologia obtendo uma microestrutura uniforme, alta densidade e economia de energia. O interesse pela sinterização por MO começou pela sua característica de gerar um aquecimento uniforme em níveis menores de temperatura de sinterização aos empregados por técnicas convencionais de sinterização, resultando em microestruturas mais refinadas e com melhores propriedades mecânicas (CLARK, 2000; LOURENÇO, 2004; MA *et al.*, 2007).

4.2.1 Perspectiva histórica no uso de micro-ondas

Com a descoberta da indução eletromagnética por Michael Faraday em 1831 e a continuidade de seu trabalho por James Clerk Maxwell em 1864, que previu ondas em escala micro pela dedução de equações, demonstrando que um campo elétrico variável com o tempo gera um campo magnético e em 1888, a comprovação da existência dessas micro-ondas por Heinrich Hertz, através da construção de um dispositivo que as produziu e as detectou. Foi possível traçar as primeiras teorias e aplicações dessa radiação eletromagnética.

A teoria sobre essa radiação avalia a conversão da energia eletromagnética em energia térmica, causada por um campo elétrico variável com o tempo gerando um campo magnético. Assim como ondas de rádio, radiação ultravioleta, raios-X e raios gama, as micro-ondas são um tipo de radiação eletromagnética. A sua primeira aplicação foi para uso como radar na Segunda Guerra Mundial, emergindo como uma forma versátil altamente vantajosa na área de comunicações, processamento de alimentos, vulcanização de borracha, têxteis e madeira, medicamentos, reações químicas, secagem e sinterização do pó cerâmico, etc. Isso foi motivado principalmente porque o processamento de materiais por radiação micro-ondas oferece muitas vantagens sobre métodos convencionais de aquecimento; estes incluem melhorias substanciais nas a reação e difusão cinéticas e tempos de ciclo mais curtos gerando economia de energia (AGRAWAL, 2013).

Saltiel e Datta (1999) observam que o uso de micro-ondas para aquecimento de alimentos foi concebido pela primeira vez por Percy Spenser no laboratório Raytheon em Waltham no estado de Massachusetts nos EUA, no final de 1945. Este forno de micro-ondas foi desenvolvido com dois magnetrons montados em paralelo em um guia de ondas para aquecimento de gêneros alimentícios. O primeiro forno de micro-ondas comercial produzidos apresentavam 1,5m de altura, e um peso próximo a 80 kg. Marvin Bock, que mais tarde trabalhou com Tom Philips, CEO de hoje, construiu o primeiro Radarange, o Modelo 1132, que previa uma potência de saída de 1,6 kW de um magnetron com imã permanente, refrigerado a água, operando a partir de 220 V (OSEPCHUK, 1984).

Singh *et al.* (2014) lembra que as indústrias atualmente vem buscando soluções em engenharia, inovando seus métodos de processamento e ampliando a variedade de materiais por vias não-convencionais, com redução de tempo e energia de produção, indo de encontro com a preservação do meio ambiente. Neste contexto, a radiação por micro-ondas é apontada como vantajosa no desenvolvimento de novos materiais em termos de qualidades física, mecânica, metalúrgica, etc.

Para Yang *et al.* (2004) o fenômeno de aquecimento utilizando micro-ondas representa um enorme potencial econômico, superando deficiências evidenciadas em processos de sinterizações convencionais. Dentre algumas vantagens, podemos citar a diminuição em custos de processamento pela redução no consumo de energia, taxas de aquecimento muito rápidas que reduz o tempo de processamento significativamente e também proporciona materiais com propriedades físicas e mecânicas melhores e com menores riscos ambientais (ROY *et al.*, 1999; CLARK, 2000; MENEZES, 2007; LEONELLI, 2008).

Stein (1994, cap.4, p.1-2) diz que existe uma compreensão básica de micro-ondas e sua interação com os materiais, porém permanecem limitações em sua compreensão na forma de seu processamento. Embora exista uma vasta gama de materiais que podem ser processados usando micro-ondas, existem características e propriedades fundamentais que fazem alguns materiais particularmente simples em seu processamento e outros mais complexos. Enquanto uma compreensão empírica do processamento de micro-ondas é importante no processo de produção,

é fundamental adotar uma abordagem metodológica para otimizar o desenvolvimento de ciclos de processo e controle de equipamentos.

Por exemplo, a repetibilidade da medição é um desafio no uso de micro-ondas, uma vez que os resultados podem ser afetados por numerosos fatores, incluindo a humidade, alterações nas propriedades dielétricas durante o processamento, a interferência eletromagnética com medições de temperatura, tamanho da amostra e geometria, ou até mesmo a colocação da amostra no interior do forno. De fato, para o uso eficiente de sinterização por micro-ondas, devemos: identificar a capacidade do mesmo em produzir radiação no espectro no material que será processado; avaliar a entrega eficiente de radiação com a amostra e também verificar o controle da deposição de energia (tanto em nível de intensidade como em sua distribuição no espaço/tempo).

4.2.2 Radiação de micro-ondas para processamento de materiais

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda maiores que os dos raios infravermelhos, mas menores que o comprimento de ondas de rádio variando entre 1 m (0,3 GHz de frequência) até 1 mm (300 GHz de frequência) - intervalo equivalente às faixas UHF, SHF e EHF conforme ilustrado na Figura 6.

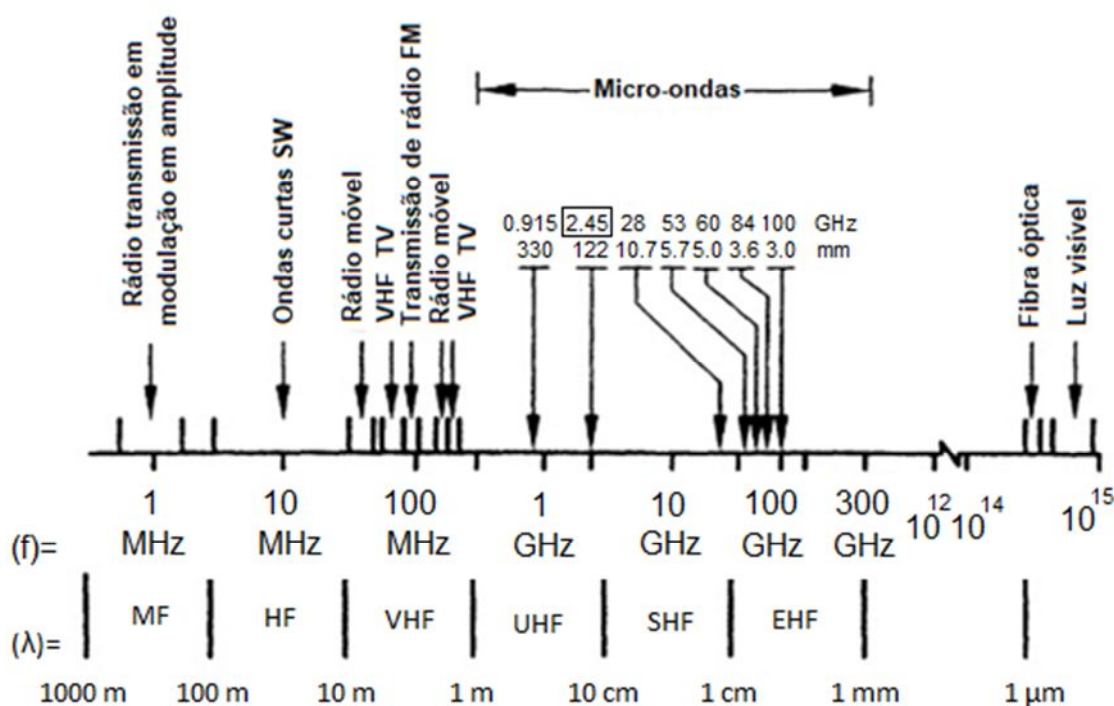


Figura 6- Espectro eletromagnético e frequências usadas no processamento por micro-ondas.
Fonte: Adaptado de Oghbaei, 2010.

A radiação eletromagnética é transmitida em ondas ou partículas em diferentes comprimentos de onda e frequências. A ampla gama de comprimentos de onda é conhecida como espectro eletromagnético (EM). O espectro é comumente dividido em sete regiões por ordem decrescente de comprimento de onda e aumento de energia e frequência. Para frequências de aquecimento 915 MHz e 2,45 GHz, provindas pelo uso de energia elétrica em micro-ondas tem uma eficiência de transformação próxima de 85% e 50%, respectivamente, (HAQUE, 1999).

Clarck (2000) avalia a similaridade ao processamento convencional na conversão e transferência de energia também presente no aquecimento por micro-ondas. No entanto, para aquecimento por micro-ondas, a interação molecular irá depender da propriedade dielétrica específica de cada material a ser processado. Metaxas e Meredith (1988) aferem que o grau de absorção de micro-ondas por um material dielétrico está relacionado à sua permissividade ϵ^* (F/m) e é definida na Equação 1 como:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

ϵ^* = permissividade absoluta (aptidão de um material dielétrico para absorver e armazenar energia potencial elétrica).

ϵ' = permissividade (penetração das micro-ondas para o interior do material).

ϵ'' = fator de perdas dielétricas (capacidade do material para converter energia absorvida em calor). Onde j representa densidade de corrente.

A tangente de perdas, $\tan\delta$, resulta da eficiência do material na conversão de energia eletromagnética absorvida em calor, em outras palavras é a resposta dielétrica do material. É expressa pela equação 2.

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2)$$

Onde, δ é o ângulo de divergência entre campo elétrico oscilante e a polarização do material.

A permeabilidade de um material, μ' , caracteriza a sua capacidade de retorno quando sujeito à influência a um campo magnético sendo determinado pelo produto entre a permeabilidade no vácuo ($\mu_0=4\pi \times 10^{-7}$ H/m) e a permeabilidade relativa μ_r expressa pela Equação 3:

$$\mu' = \mu_0 \mu_r \quad (3)$$

A permeabilidade absoluta, μ^* , representa a aptidão de um material para absorção e armazenagem de energia magnética, expressa pela Equação 4:

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' \quad (4)$$

Onde, μ'' , é o fator de perdas magnéticas devido ao efeito do processo de relaxação e de ressonância, quando submetido a um campo magnético oscilante (METAXAS e MEREDITH, 1988).

Ainda segundo os autores Metaxas e Meredith (1988) a profundidade de penetração da energia, D_p , é definida pela distância à qual a energia decresce até o valor $1/e$ do medido à superfície. Representa cerca de metade do valor da profundidade de penetração do campo elétrico D_p conforme Equação (5).

$$D_p = \frac{1}{2\alpha} = \frac{d}{2} \quad (5)$$

A profundidade de penetração do campo magnético em um material condutor quando o fator de perda de polarização do condutor for zero poderá ser reduzida a Equação 6 e Equação 7 (GUPTA, WONG e LEONG, 2007).

$$\sigma = \omega \epsilon''_{\text{eff}} \epsilon_0 = 1/\rho \quad (6)$$

$$d = \frac{1}{\alpha} = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega \mu_0 \mu'}} \quad (7)$$

Onde ρ refere-se à resistividade do material. Para um condutor perfeito, a resistividade é zero, e portanto, a profundidade de penetração é zero. No entanto, na maioria dos metais, é impossível determinar a reflexão total das micro-ondas devido a uma resistência limitada no material pela presença de defeitos. Em geral, a profundidade de penetração para uma variedade de metais na faixa de frequência de micro-ondas são limitadas a alguns microns, como é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2- Profundidade de penetração de micro-ondas em alguns metais a frequência de 2,45GHz

Metais	Mg	Zn	Fe	Ni	Cu	V	Sn	Mo
Profundidade de penetração, μm	2,2	3,2	1,3	2,5	2,7	4,6	5,3	2,4
Resistividade a temperatura ambiente [$\times 10^{-8} \Omega\text{m}$]	4,48	5,6	9,87	7,12	1,71	20,1	11,5	5,47

Fonte: GUPTA, WONG e LEONG, 2007; CHEN *et al.*, 2012; INVERNO, 2015.

A profundidade de penetração de micro-ondas em um material deve ser sempre considerada pela sua importância na eficiência e uniformidade no processo de aquecimento de micro-ondas. Para uma amostra ideal a dimensão deve ser comparável à profundidade de penetração, de modo que toda a amostra possa ser banhada com microondas para assim obter a taxa máxima de aquecimento (SUN, WANG e YUE, 2016).

A potência absorvida pelo material por conversão da energia eletromagnética em calor pode ser expressa pelas equações (8), (9) e (10) (INVERNO, 2015).

$$\text{Devido às perdas elétricas} \quad P = 2\pi f \epsilon' \tan \delta E_{\text{rms}}^2 \quad (8)$$

$$\text{Devido às perdas magnéticas} \quad P = 2\pi f \mu_0 \mu''_{\text{eff}} H_{\text{rms}}^2 \quad (9)$$

$$\text{Combinação das perdas elétricas e magnéticas} \quad P = \omega \epsilon_0 \epsilon''_{\text{eff}} E_{\text{rms}}^2 + \omega \mu_0 \mu''_{\text{eff}} H_{\text{rms}}^2 \quad (10)$$

Onde:

ω Frequência angular;

E_{rms}^2 Média da raiz quadrada do campo elétrico;

ϵ''_{eff} Fator de perdas dielétricas ($\epsilon''_{\text{eff}} = \epsilon''_{\text{polarização}} + \epsilon''_{\text{condução}}$);

μ''_{eff} Fator efetivo de perdas magnéticas;

ϵ' Permissividade (penetração das micro-ondas para interior material);

$\tan \delta$ Tangente de perdas.

4.2.3 O forno de micro-ondas

O aquecimento em fornos micro-ondas oferece um aquecimento rápido e sem contato; inicialização e paradas rápidas e portabilidade entre outras vantagens. Dessa forma, o forno de micro-ondas ganhou grande espaço no processamento de alimentos e vem sendo utilizado em vários campos tecnológicos e científicos para preparo de amostras, esterilização de materiais, secagem de vidrarias, sinterização de cerâmicas, tratamento de resíduos médicos, processos de pirólise e muitas outras aplicações. Uma importante característica relacionada ao forno de micro-ondas é o seu aquecimento seletivo, onde diferentes materiais sofrerão aquecimentos diferentes (SIORES, 1995; CLARK, 2000; ZHAO, 2014; SINGH, 2015).

Oghbaei (2010) explica a diferença entre os fenômenos de aquecimento que ocorrem em materiais por processamento convencional e micro-ondas. O primeiro envolve o aquecimento da superfície e depois a transferência de calor por condução, convecção e radiação; enquanto que no segundo o aquecimento é volumétrico em nível atômico. Durante o aquecimento por micro-ondas, a energia eletromagnética é convertida em calor no interior do material, o qual se move para a superfície a partir do núcleo. A energia é absorvida para o volume do material e o interior da amostra aquece mais rapidamente do que o exterior devido à emissividade térmica.

Zlotorzynski (1995) explica que a geração de micro-ondas no interior do forno se deve ao magnetron (válvula) que funciona sob vácuo e converte energia elétrica em micro-ondas. Uma diferença de potencial constante é aplicada entre o ânodo (que é um cilindro circular oco) e o cátodo. Os elétrons são acelerados do cátodo para o ânodo, mas a presença de um forte campo magnético (produzido por um eletroímã colocado entre os dois pólos) faz com que os elétrons descrevam uma trajetória curva e sigam um caminho em espiral, produzindo radiofrequência (RF).

Posteriormente, ocorrerá a emissão de ondas eletromagnéticas por uma antena colocada diretamente sobre o ânodo. As ondas produzidas serão guiadas por um guia de onda até a cavidade contendo o material a ser aquecido. Além do magnetron, os autores Saltiel e Datta (1999) citam os tubos lineares de feixes (klystron) e tubos de ondas que se caracterizam como mais caros e menos compactos. A Figura 7 apresenta a estrutura típica de uma válvula do tipo magnetron.

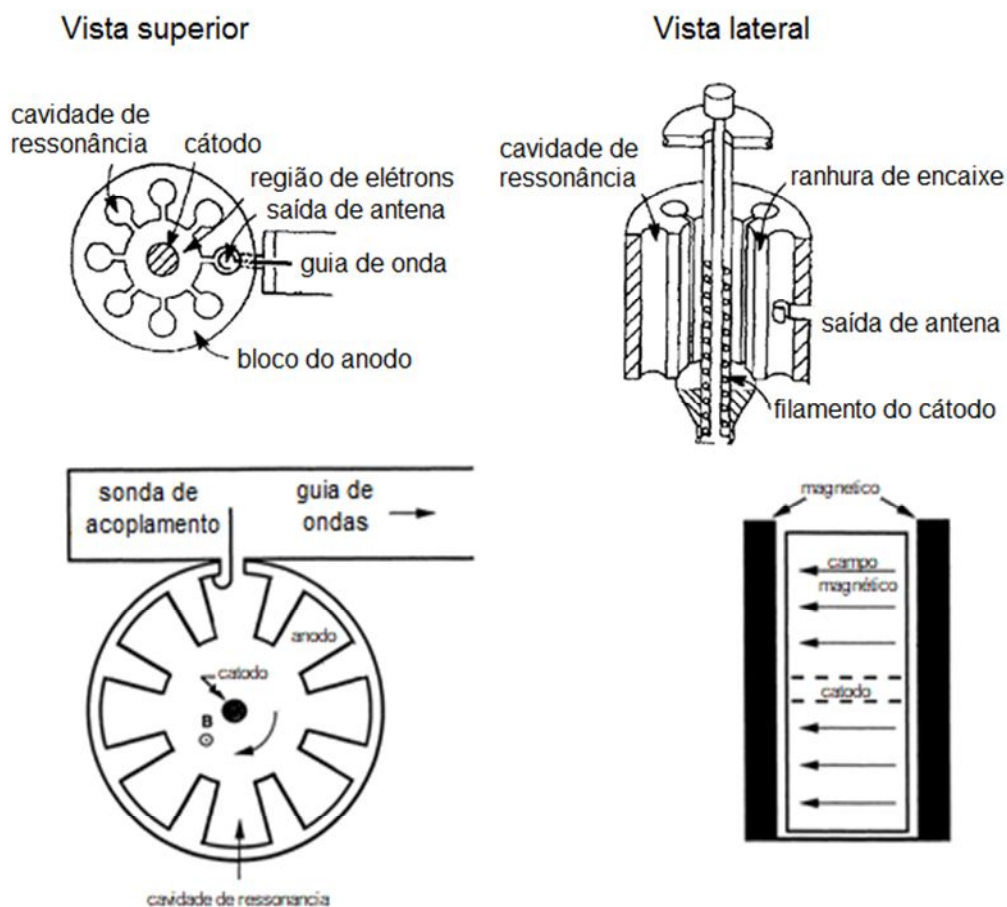


Figura 7- Visão superior e lateral da válvula magnetron
 Fonte: Adaptado de Saltiel e Datta (1999)

Menezes (2012) lembra que na sinterização por micro-ondas passam a existir duas fontes de aquecimento para a peça: o aquecimento volumétrico por meio das micro-ondas e o calor fornecido (radiação de infravermelho e correntes de convecção ou condução) transmitida pelo susceptor (carbeto de silício-SiC), obtendo-se uma distribuição mais uniforme de temperatura reduzindo tensões térmicas geradas pela sinterização (AGRAWAL, 2013).

Já a Figura 8a ilustra um diagrama esquemático de um sistema de micro-ondas com atmosfera controlada utilizado para o processamento de materiais metálicos e cerâmicos e ao lado Figura 8b um exemplo da configuração dos dispositivos internos de um micro-ondas doméstico.

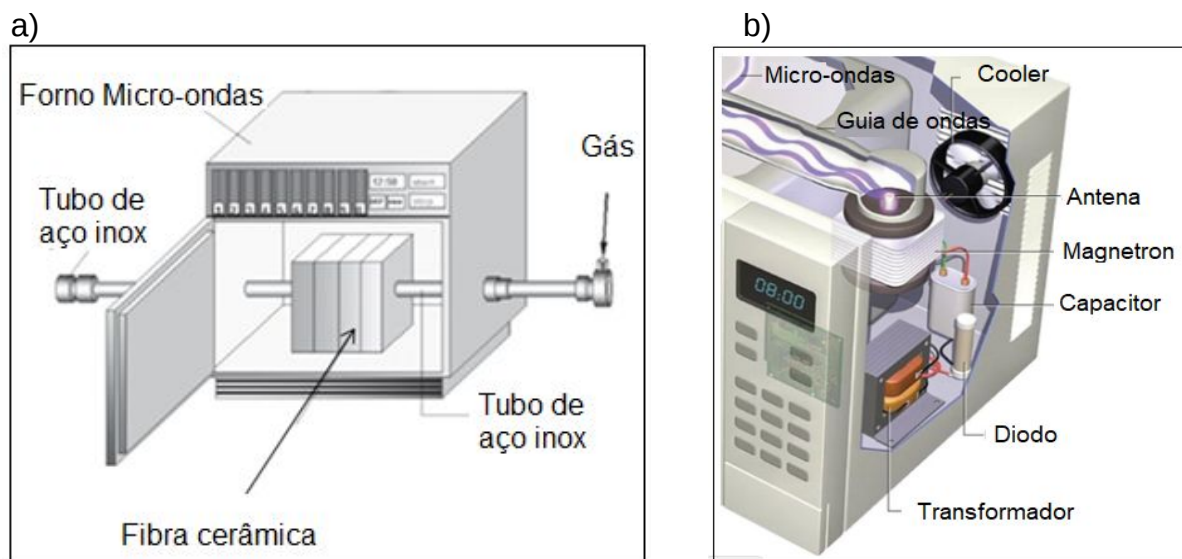


Figura 8- Forno micro-ondas a) Utilizado para processamento de pós-metálicos

b) Configuração interna de um tipo de forno micro-ondas

Fonte: a) Adaptado de Agrawal, 2013. b) Adaptado de Retseck¹, 2015.

Para Labuza (1992) e Leiser (2001) a fibra cerâmica de SiC possui uma elevada inércia química, elevadas perdas dielétricas e ampla estabilidade estrutural a altas temperaturas, devido a isso, é muito utilizada como susceptor na sinterização por radiação micro-ondas, este material, absorve a energia gerada pela radiação micro-ondas e a converte em calor.

A necessidade de um susceptor decorre do fato de que alguns dos materiais não combinarem com as micro-ondas à temperatura ambiente e fornecem uma ponte de ligação para interação dos materiais com as micro-ondas, seu uso aumenta a confiabilidade/reprodutibilidade (BHATTACHARYA, 2016).

4.2.4 Efeitos das interações de micro-ondas em materiais

O aquecimento por micro-ondas está emergindo rapidamente como uma ferramenta eficaz e eficiente em vários campos tecnológicos e científicos. Uma compreensão abrangente das interações de micro-ondas/matéria é a pré-condição para uma melhor utilização dessa tecnologia.

¹ <https://www.zmescience.com/science/physics/microwave-oven-from-ww2/>
Imagem: George Retseck Acessado em 12/05/2015.

Gupta, Wong e Leong (2007) descreve que o aquecimento por micro-ondas baseia-se na capacidade de um material absorver energia eletromagnética e assim seja aquecido. É um método inovador e exclusivo que tem a capacidade de processar uma grande variedade de materiais existentes, bem como novos materiais que não podem ser processados usando técnicas convencionais. O aquecimento por micro-ondas também oferece a vantagem de melhorar a propriedades de materiais processados usando métodos convencionais como a sinterização resistiva.

A interação dos materiais com a radiação de micro-ondas pode ocorrer por reflexão, absorção ou transmissão, isso dependerá das propriedades do material e da frequência de radiação. A reflexão e absorção requerem interação das micro-ondas com o material e a transmissão é o resultado da reflexão parcial e incompleta da absorção. Durante a interação, a energia sob a forma de calor é gerada no material principalmente através da absorção, onde, gases, líquidos e sólidos podem interagir com as micro-ondas e serem aquecidos. Sob certas condições, os gases podem ser excitados por micro-ondas para formar plasmas que também são úteis para processamento (CLARCK e SUTTON, 1996).

Gupta, Wong e Leong (2007) classificam a interação das micro-ondas com materiais nas categorias de:

- Transparentes- materiais isolantes. ex: cerâmicos
- Opacos- materiais condutores, como por exemplo metais que não absorvem as micro-ondas e as refletem;
- Absorvedores- absorvem a radiação micro-ondas e as dissipam em calor;
- Magnéticos- aquecem por interação com a componente magnética da radiação

Inverno (2015) cita as principais influências geradas pela radiação micro-ondas em materiais e os seus efeitos (Tabela 3).

Tabela 3- Efeitos da radiação micro-ondas na sinterização de materiais

Influência da radiação	Efeitos
Taxa de aquecimento	- Aquecimento rápido (100°C/min) - Minimiza a situação de fissuras
Tipo de aquecimento	- Volumétrico - Uniforme - Ausência de gradientes térmicos - Redução de tensões residuais geradas pelo aquecimento
Ciclos	Tempo de aquecimento mais curto, com inicialização e paradas rápidas
Compactados	- Possibilita a sinterização de várias amostras no mesmo forno - Materiais metálicos sob forma de pós podem aquecer rapidamente se apresentarem dimensões inferiores ao valor de profundidade de penetração.
Profundidade de penetração	- Propriedades dielétricas e magnéticas - Potência do magnetron - Frequência das micro-ondas - Temperatura - Condutividade - Dimensão de partícula - Densidade do material
Controle de temperatura	- Regulada com precisão pela potência fornecida - Aquecimento instantâneo enquanto estiver na ação das micro-ondas cessando imediatamente quando o fornecimento de energia é desligado - Rapidez e eficiência no controle
Eficiência energética	- Cavidade ressonante revestida por materiais refletoras da radiação, minimizando consumo de energia. - Aquecimento da estrutura do forno é diminuto face ao que se passa no convencional
Efeitos indesejáveis	"Hot spots" - Descargas elétricas (em materiais metálicos densos)

Fonte: Inverno , 2015

4.2.5 Sinterização de metais por micro-ondas

O processamento de pós metálicos por micro-ondas apresenta um considerável potencial no campo da síntese de materiais. As características oriundas dos mecanismos de geração de calor envolvidos no processo permitem um aquecimento volumétrico da peça, de forma rápida e uniforme, com elevadas taxas de aquecimento em curtos períodos de tempo (próximos a 10% de aquecimento por resistência elétrica), fornecendo produtos de maior ou igual densidade e menor tamanho de grão, comparativamente à sinterização convencional (MONDAL, 2009, SOUTO, 2011).

Mishra (2014) e Inverno (2015) explicam que materiais com características dielétricas podem aquecer pelo efeito do campo elétrico (E) e materiais metálicos podem aquecer devido ao campo magnético (H). E apesar da radiação micro-ondas propiciar algumas vantagens, como por exemplo, elevadas taxas de aquecimento na sinterização de pós metálicos (até 100°C/min); aquecimento volumétrico e seletivo; utilização de equipamentos com dimensões reduzidas e com maior eficiência energética e uma redução de emissões gasosas. Existem muitas dúvidas a respeito dos “efeitos não térmicos das micro-ondas” e que podem estar na origem de fenômenos de aquecimentos localizados (*hot-spot*) e do aquecimento descontrolado (*thermal runaway*).

Existem também muitas opiniões controversas em relação aos tempos de processamento e ao uso de temperaturas mais baixas para as sinterizações de metais. Foram propostos modelos para explicação das interações micro-ondas que assumem uma redução no tempo de processamento, porém, não verificaram as alterações cinéticas no material. Os mecanismos de interação tornam-se mais complicados quando metais e suas ligas são submetidos ao campo de micro-ondas.

Metais maciços refletem as ondas incidentes provenientes da radiação micro-ondas ocasionando pontos de aquecimento provocados por descargas elétricas induzidas. Estas descargas podem ocorrer em formas de corona, arco, centelha e ou algumas descargas fracas em metais que apresentem bordas afiadas, pontas e irregularidades submicroscópicas. As descargas elétricas se acumulam formando *hotspot* de alta temperatura nas irregularidades e saltam para fora em um processo transitório e concentrado de descarga, visualizados em um nível microscópico, configuram-se como plasmas (MENÉNDEZ, 2010).

Os mecanismos de sinterização são complicados porque os metais possuem diferentes características que resultam em diferentes reações a radiação micro-ondas. E mesmo para o mesmo tipo de material metálico e mesmas condições de radiação de micro-ondas poderão ocorrer diferentes níveis de desempenho (RYBAKOV *et al.*, 2006; SUN, 2016).

Em metais ocorrerão basicamente três efeitos decorrentes a sua exposição ao campo de micro-ondas, que são o:

a) Efeito de reflexão

Os metais maciços não absorvem a energia de micro-ondas, mas refletem as ondas incidentes, permitindo apenas a penetração em sua superfície (RAJKUMAR, 2009).

b) Efeito de descarga

Conforme Sun, Wang e Yue (2016) o fenômeno pode ocorrer quando os metais com bordas afiadas, pontas ou irregularidades submicroscópicas forem expostos à radiação micro-ondas, gerando uma faísca elétrica ou um arco, geralmente conhecido como descarga. Isso acontece quando um material condutor é submetido a um campo eletromagnético de alta frequência, as cargas no condutor movem-se inteiramente para a superfície do condutor devido à baixa profundidade de penetração, não se distribuindo uniformemente. Acumulando energia cinética suficiente que resulta na ionização do meio circundante, produzindo uma descarga elétrica em metais maciços ou em pós com partículas grosseiras (CHEN, 2012).

c) Efeito de aquecimento

Inverno (2015) lembra que o aquecimento de metais por micro-ondas se deve a resistividade (ρ) e a permeabilidade magnética (μ'). A causa que leva a que os metais aqueçam de forma eficiente é quando os mesmos se encontram em forma de pós, pois este relacionado com a profundidade de penetração da radiação que promove o aquecimento eficaz. O aquecimento gerado pelas propriedades de (ρ) e (μ') incide em complicados fenômenos envolvendo as concentrações locais de campo elétrico, geradas pelo excesso de resistência dielétrica que desenvolvem arcos elétricos oriundos de fusão localizada ou até mesmo uma rápida evaporação, por outro lado, isso propicia uma sinterização mais rápida em eficientes mecanismos de transporte de massa (VERONESI *et al.*, 2003; MINAY *et al.*, 2004).

Em geral, a profundidade de penetração das micro-ondas é relativamente pequena nos metais; no entanto, os pós metálicos tem tipicamente dimensões equivalentes, e portanto a área superficial é alta o suficiente para contribuir com o seu aquecimento. Dessa forma, pós de metal com tamanhos nanométricos e até micrométricos tendem a adquirir um aquecimento volumétrico. Roy *et al.* (1999), Yoshikawa (2006) e Gupta, Wong e Leong (2007) apontam que partículas de metais relativamente grosseiras ($>100\text{ }\mu\text{m}$), o aquecimento pode ser conduzido para o lado de fora (superfície) ao interior do pó. Assim, o aquecimento será mais uniforme, à medida que o tamanho de partícula diminui (MISHRA, 2006). Nessa mesma linha de estudo, Crane *et al.* (2014) conduziu experimentos para entender o efeito do tamanho de partícula na absorção de micro-ondas, utilizando como matéria prima óxido de ferro (Fe_2O_3), e constatou que ao se diminuir o tamanho de partícula aumentou a absorção de micro-ondas devido ao aumento da área superficial e a sua condutividade efetiva.

Rosa *et al.* (2016) comprovou recentemente que processando material a base de pó ferromagnético (Fe, Co e Ni) é possível aumentar as reações exotérmicas estendendo as regiões de geração de calor produzidas pelo campo magnético, o que evita a geração de arcos elétricos e diminui os tempos de sinterização com aumento da reprodutibilidade dos experimentos, com isso, surgem novas possibilidades de uso mais eficiente no campo da síntese de combustão de compostos intermetálicos, cujas as potencialidades necessitam ser melhores investigadas.

4.3 Sinterização para reforço de aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são bastante requisitados na indústria química e médica devido a sua elevada resistência à corrosão. No entanto, a dureza também é um requisito crítico na seleção de materiais metálicos, que em muitas vezes, restringe o seu campo de atuação na indústria automobilística por exemplo.

Para melhorar as propriedades mecânicas do aço 316L foram realizados diversos estudos no campo da metalurgia do pó, utilizando os mais variados aditivos, tais como:

- Adição de SiC com percentual em massa de 12% sinterizados em atmosfera inerte com temperatura de 1200°C durante 1 hora com objetivo melhorar o comportamento mecânico (PATANKAR *et al.*, 2000);

- Estudo na mudança nas propriedades do aço inoxidável 316L com adição de carbeto de Cr_2Ti , Al_2Cr_2 , CV e SiC na proporção em volume de 1,5% e 3%, sinterizado a 1230°C a vácuo e também em atmosfera de 75% de H_2 , 25 % de N_2 e 100% H_2 com avaliação de densidade, resistência a tração, dureza, corrosão e desgaste (ABENOJAR *et al.*, 2002).

- Duas partidas diferentes de NbC adicionados em 3% em peso de NbC com diferentes rotas de moagem mecânica em moinho convencional e sinterizadas em forno a vácuo, em temperatura de até 1290° C com incremento de 20°C por minuto, sendo mantidas neste patamar por 30 ou 60 minutos e resfriadas à temperatura ambiente coma finalidade de aumentar densidade e dureza (FURUKAVA 2007).

- Adição de YAG na liga 316L sinterizados por micro-ondas nas condições de 1200°C e 1400°C apresentando maior resistência à corrosão que em processos de sinterizações convencionais com maior densificação (PADMAVATHI, 2007).

- Duas partidas diferentes de TaC sinterizadas em forno a vácuo, em temperatura de até 1290° C com incremento de 10°C por minuto, sendo mantidas neste patamar por 30 ou 60 minutos e resfriadas à temperatura ambiente coma finalidade de aumentar densidade e dureza (OLIVEIRA, 2008)

- Adição de Si_3N_4 produzidos por moldagem por injeção (MIM) que apresentaram uma melhoria na dureza e densidade do aço inoxidável 316L (GUAN, 2012).

- Adição de 5%, 10% e 15% em volume de SiC compactados por prensagem uniaxial de 700MPa e processada a 1160°C e 1250°C por 1 h por sinterização por micro-ondas apresentando propriedades físicas e mecânicas favoráveis (ERTUGRUL, 2014)

- Adição de TiC por sinterização seletiva a laser (SLM) com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas (ALMANGOUR *et al*, 2016)

Verificam-se, inúmeros trabalhos com a finalidade de melhorar as propriedades físicas e mecânicas do aço inoxidável 316L por M/P, contudo, não foram encontradas referencias sobre o uso de B_4C como aditivo pela técnica de sinterização por micro-ondas.

4.4 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis começaram a ser desenvolvidos pelo inglês Harry Brearly, em 1912, ao experimentar uma liga ferro-cromo com aproximadamente 13% de cromo, realizou análises metalográficas e constatou que a liga fabricada resistia à maior parte dos reagentes comumente usados em metalografia; a essa liga ele denominou "*Stainless Steel*", ou seja, "aço sem manchas". No mesmo ano, na Alemanha, Eduard Maurer afirmava que uma liga ferro-cromo elaborada por Brenno Straus resistiu por vários meses aos vapores agressivos do laboratório em que trabalhava. O progresso obtido desde então nos processos de fabricação e refino de ligas metálicas permitiram o desenvolvimento de aços inoxidáveis com diferentes composições químicas, microestruturas e propriedades químicas e mecânicas.

O cromo é o principal elemento de liga dos aços inoxidáveis. Observa-se que para aços com apenas 5% de cromo atinge-se uma resistência à corrosão muito maior que a dos aços comuns. Entretanto, para serem denominados inoxidáveis, os aços necessitam conter no mínimo 10 a 12% de cromo para criar a camada passiva (rica em óxido de cromo que se forma na superfície).

Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com suas microestruturas em: austeníticos, ferríticos, martensíticos, endurecido por precipitação e aços inoxidáveis duplex (WASKO e AGGEN, 1998). A Tabela 4 apresenta os tipos de aços inoxidáveis (AI) e suas principais características.

Tabela 4- Tipos e principais características de aços inoxidáveis

AI Ferríticos	Os aços inoxidáveis ferríticos são basicamente ligas Fe-Cr, sendo o cromo o principal elemento da liga o que atribui a esta família de aços elevada resistência a corrosão, e o nome que lhe foi atribuído se deve a sua estrutura cristalina ferrítica de cubica de corpo centrado (CCC) (ASM, 2000).
AI Martensíticos	Estes aços são formados por ligas similares às ferro-carbono austenitizadas, endurecidas por resfriamento rápido e revenidas com o propósito de aumentar sua tenacidade e ductibilidade (WASKO e AGGEN, 1998). Conforme ASM (2004), estas ligas são compostas por carbono até (1,2%) e cromo (10,5 a 18%) e apresentam uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) proporcionando características ferromagnéticas.
AI Duplex	Conhecidos também por aços austeníticos-ferríticos, tiveram origem na França por volta de 1933, quando um erro de adição de elementos de liga durante a fusão de um aço inox do tipo (18%Cr - 9%Ni - 2,5%Mo), na Companhia Jacob Holtzer, levou a uma composição química com (20%Cr - 8%Ni - 2,5%Mo), contendo uma alta fração volumétrica de ferrita numa matriz austenítica (SOUZA JUNIOR, 2008). Os AID são materiais baseados no sistema Fe-Cr-Ni. Sua composição química e processamento termomecânico conferem-lhes uma microestrutura bifásica com uma matriz de ferrita e ilhas de austenita em proporções balanceadas e com teores menores do que 0,03% de carbono e podem ter adições de nitrogênio, molibdênio, tungstênio, e cobre (MARTINS, 2006; SOUZA JUNIOR, 2008; YONEKUBO, 2010).
AI Endurecíveis por precipitação	Apresentam os elementos cromo e níquel em sua estrutura base e EL que promovem o endurecimento por precipitação como o titânio e o alumínio. Essa classe de aço podem surgir como estruturas austeníticas, semiausteníticas ou martensíticas conforme as microestruturas apresentadas nos tratamentos de solubilização (WASKO e AGGEN, 1998; ASM, 2004).
AI Austeníticos	Os aços inoxidáveis austeníticos possuem excelentes propriedades de resistência à corrosão. Sua composição básica se resume a Fe-Cr-Ni, e o nome que lhes foi atribuído se deve a sua estrutura austenítica a temperatura ambiente, ou seja, cúbica de face centrada (CFC). Estes aços não podem ser endurecidos por tratamento térmico e também como uma característica de não serem magnéticos, apresentam ótimas condições de estampabilidade e soldabilidade (BOTTON, 2008).

Os aços inoxidáveis representados pelas séries 2XX e 3XX possuem uma microestrutura austenítica com uma resistência mecânica relativamente alta. As principais adições de liga nos aços inoxidáveis da série 3XX são cromo e níquel e na série 2XX, parte do níquel é substituída por manganês e nitrogênio. Algumas das ligas 4XX possuem uma microestrutura ferrítica. As ligas nesta série contêm essencialmente níquel. A Figura 9 apresenta a nomenclatura e propriedades de aços inoxidáveis.

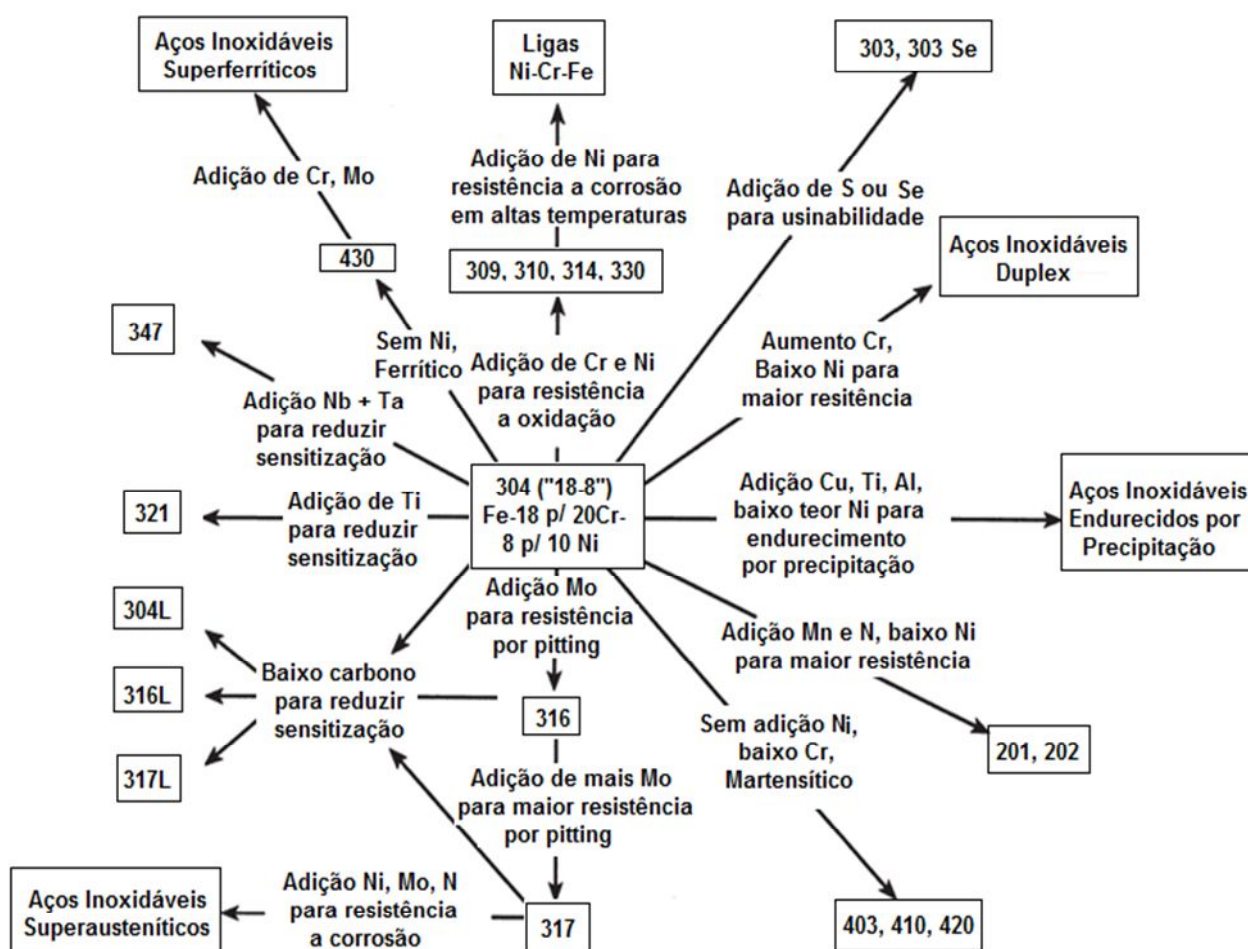


Figura 9- Família de ligas de aço inoxidáveis
 Fonte: Adaptado de ASM International (2000)

Os aços inoxidáveis austeníticos são constituídos essencialmente por austenita, ampliada em teor e temperatura pela presença do níquel. As classes de aços austeníticos mais usadas são 303, 304 e 316, com versões modificadas com baixos teor de carbono identificadas pela letra L no final (303L, 304L e 316L). O aço 316L com ferro, cromo e níquel tem um pequeno teor de molibdênio que melhora a resistência à corrosão intersticial e à corrosão localizada (*pitting*).

As propriedades de cada tipo de aço austenítico são modificadas em resistência à corrosão e usinabilidade quando alterados os tipos de elementos de liga e também seus percentuais. Esses aços apresentam excelente resistência à corrosão e à oxidação devido à formação de uma fina camada superficial de óxido,

porém, suas características de desgaste e de dureza são relativamente baixas (Gontijo *et al.*, 2007).

Os aços inoxidáveis austeníticos estão presentes nas indústrias como elementos chave de peças e equipamentos com alto desempenho. Muitas pesquisas são direcionadas a ampliação de dureza e resistência ao desgaste de ligas desses aços que não podem ser endurecidos por métodos tradicionais de tratamentos térmicos devido a suas características austenitizantes. Essa restrição viabilizou estudos por novos materiais que atendam as especificações dadas por esses materiais e ainda aprimorem suas propriedades mecânicas com a inserção de partículas dispersas de um material mais duro, quando se deseja aumentar a sua dureza.

Furukava (2007) estudou a sinterização a vácuo de aço inoxidável austenítico reforçado com partículas nanométricas dispersas de carbeto de nióbio-NbC, ele obteve resultados que mostraram significativa diferença na dispersão das partículas de carbeto em função da rota de moagem adotada, sendo que a melhor dispersão aumenta o efeito do refino na microestrutura e permite a obtenção de maiores valores de densidades e de dureza que passou de 76HV, no sinterizado puro de aço inoxidável, para até 140HV no compósito contendo carbeto. Carbeto precipitado na matriz aumentam a resistência do material pela dispersão de dureza (YANG *et al.*, 2006).

Larrea *et al.* (1997) aponta que os chamados materiais cerâmicos exibem excelentes propriedades mecânicas; elevada inércia química; estabilidade em altas temperaturas; elevada resistência elétrica, ao desgaste e à corrosão/oxidação e possuem propriedades óticas e/ou magnética. Dentro dessa classe de materiais, destaca-se pela sua elevada dureza, o Carbeto de boro (Thevenot, 1990; Sonber *et al.*, 2013) usado em ampla variedade de aplicações industriais, tais como super abrasivos em polimento; como meio de moagem; para afiar ferramentas de corte, injetores de jateamento de areia e como material para blindagem de veículos e fabricação de coletes a prova de bala (SURI, 2010).

Para Souto (2011) o desenvolvimento de compósitos de metais com estruturas de carbeto de boro são possíveis quando: o carbeto de boro tem um grau de dispersão elevado, e o ligante metálico tem uma alta capacidade de aderência e baixa reatividade em direção ao carbeto de boro.

Máquinas modernas requerem uma nova geração de materiais estruturais, em que a alta resistência mecânica e resistência ao desgaste são combinadas com a resistência ao impacto e a condutividade térmica (MENEZES, 2012).

4.5 Carbetto de boro- B_4C

Thévenot (1990) comenta que o carbeto de boro foi inserido no grupo dos materiais duros não metálicos descoberto em 1858, identificado e preparado em 1883 por Joly e em 1894 por Moissan. A fórmula estequiométrica B_4C foi descoberta em 1934 por R. Ridgway baseado em medidas físicas e por análises químicas. A preparação de pós de B_4C é feita através da redução do óxido de boro com excesso de carbono ou com magnésio e carbono. Industrialmente, o B_4C pode ser processado por sinterização, que ocorre a temperaturas superiores a $2000^\circ C$ com prensagem a quente e redução de anidrido de boro. Esse composto é caracterizado por uma combinação única de propriedades, que o tornam uma interessante alternativa com uma extensa gama de aplicações (DOMINICH et al., 2011). A equação geral de obtenção do B_4C (Equação 15) é mostrada a seguir.



A estrutura cristalina do B_4C tem simetria romboédrica, sendo normalmente considerada uma célula hexagonal conforme a Figura 10.

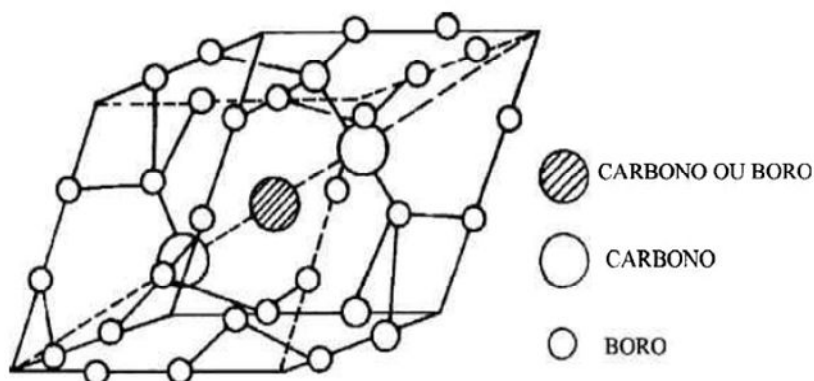


Figura 10- Estrutura cristalina do B_4C
Fonte: Emin (1988)

Emin (1988) destaca algumas aplicações para o B_4C :

- Como refratário, devido ao seu alto ponto de fusão e estabilidade térmica;
- Na forma de pós e revestimentos abrasivos, devido sua elevada resistência à abrasão; elevada dureza e baixa densidade;
- Também usado em aplicações nucleares como absorvente de radiação de nêutrons;
- É amplamente utilizados em ferramentas de corte ou abrasivos;
- Na forma de pó, é usado na indústria aeroespacial como combustível em foguetes propulsores.

A Tabela 5 apresenta as propriedades físicas, mecânicas, térmicas e elétricas do carbeto de boro.

Tabela 5- Principais propriedades do B_4C

Propriedades	Unidades	Valores
Física		
Fórmula química		B_4C
Estrutura cristalina		Hexagonal
Dureza	Vickers (Gpa)	36
Térmicas		
Máxima temperatura de uso	°C	2450
Elétrica		
Resistividade elétrica	Ωcm	ng

Fonte: ASM International, 1991.

Segundo Murray (2011) o carbeto de boro é um material de composição desordenada com uma fase romboédrica podendo existir em uma ampla gama de composições estendendo-se do $B_{10.4}C$ (8,8% de átomos de C) para B_4C com (20% de átomos de C).

Conforme Mohanty (2011) a estrutura cristalina é composta de icosaedros ricos em boro contendo doze átomos. Sendo que seis destes átomos (localizados nos chamados sítios polares) são unidos diretamente por ligações covalentes e átomos de outros seis octaedros vizinhos. Os outros seis átomos de icosaedros estão ligados a átomos que formam cadeias de três átomos, que interconectam os octaedros a estrutura. A faixa de solubilidade é possível pela substituição atômica (entre boro e carbono) dentro dos Icosaedros (poliedro convexo de 20 faces) e das

cadeias inter-icosaédricas podem ser visualizadas na Figura 11 conforme (DOMINICH *et al.*, 2011).

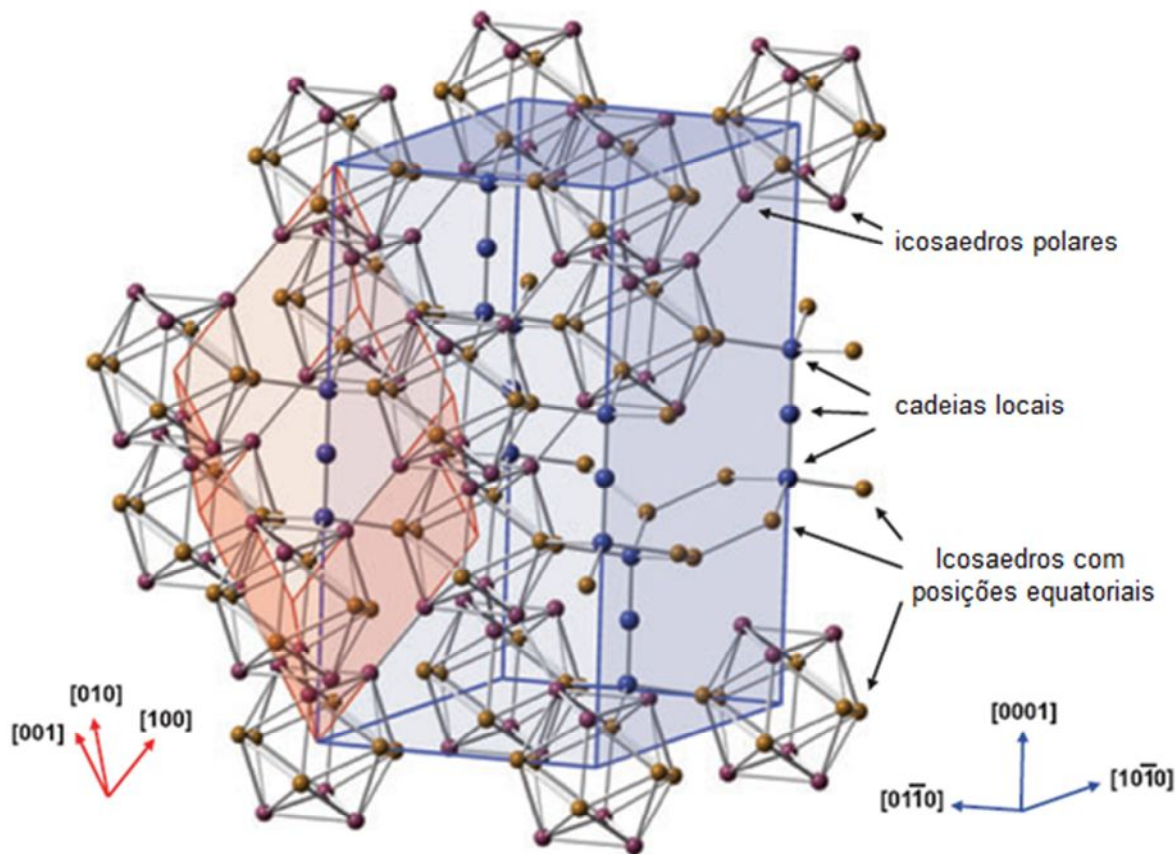


Figura 11- Correlação entre a rede e a célula romboédrica (vermelha) e as células hexagonais (azuis) da unidade

Fonte: Adaptado de Domnich *et al.* (2011)

4.6 Sistema Fe-C-B e sistema Fe-B

A mistura de carbetos de boro com ferro para a produção de compósitos em pó resistentes ao desgaste exige um exame detalhado dos tipos de estruturas que serão formadas durante a sinterização desses materiais. Allaoui *et al.* (2006) lembra que átomos de boro introduzidos em uma matriz de um outro material reagem e formam uma série de boretos, com o boro difundindo na matriz do ferro levando à formação de dois tipos de boretos de ferro (FeB e Fe₂B) sua formação pode ser visualizada no diagrama Fe-B exposto na Figura 12.

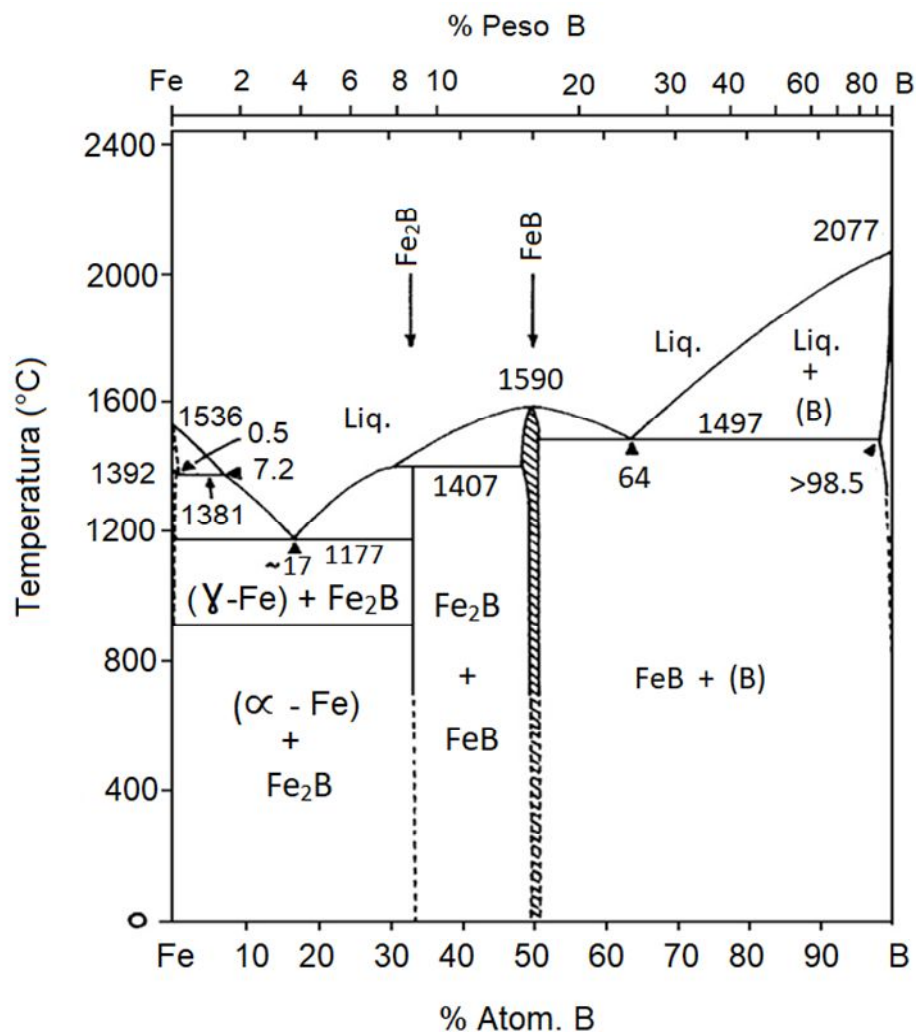


Figura 12- Sistema Fe-B
Fonte: Adaptado de Allaoui et al. (2006)

Conforme Turov et al. (1991) para se adicionar pó de carbeto de boro a base de pó de ferro para produção de compósitos resistentes ao desgaste requer uma análise de formação de estruturas durante a sinterização desses materiais. Demonstrou-se que no sistema Fe-C-B para temperaturas inferiores a 1000°C ocorre à quebra de partículas de B₄C e à formação de uma camada de boretos de ferro no interior superfície dos poros. No entanto, esta temperatura não garante à intensidade necessária de sinterização do material a base de ferro e isso reduz suas características de resistência. Um aumento da temperatura de sinterização no sistema Fe-C-B na faixa de 1000°C-1100°C leva à mudança no mecanismo de formação da estrutura acelerando o processo de sinterização e para temperaturas acima de 1000°C metais como ferro e níquel reagem com o B₄C formando boretos (THEVENOT, 1990).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Matérias-primas

Para desenvolvimento da pesquisa foi utilizado pó de aço inoxidável AISI 316L. A Tabela 6 apresenta sua composição química característica.

Tabela 6- Composição química AISI 316L

Elemento	C	Mn	P	Si	Ni	Cr	Mo	N	Fe
(%)	≤ 0.03	2.00	0.045	0.75	13.0	17.0	2.50	0.10	Bal.

Fonte: ASTM (2004)

O pó de aço inoxidável foi misturado ao pó de B_4C . A Tabela 7 apresenta suas características, conforme informado pelo fornecedor.

Tabela 7- Pó de B_4C

Tabela 7 - Pó de ZrO_2							
Tipo	Descrição	Área superficial (BET) m^2/g				Densidade a verde	
Grade HS	Pó para sinterização	15-20				1,6-1,8 g/cm^3	
Composição química							
Elemento	C	N	O	Fe	Si	Al	Outros
(%)	mín. 21,8	max. 0,7	max. 1,7	max. 0,05	max. 0,15	max. 0,05	max. 0,5

Fonte: H. C. Starck

5.2 Metodologia Experimental

Para a delimitação de parâmetros de processamento, foram realizados pré-testes, com sinterizações preliminares, adotando:

- Aditivos de 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 7% de B_4C ;
- Tempo de 15 minutos (RAJKUMAR, 2014);
- Parâmetro superior de temperatura de 1295°C (inflexão da curva obtida em ensaio de Análise Térmica Diferencial-DTA) para o aço inoxidável 316L e;
- Parâmetro inferior de temperatura de 1100°C (INVERNO, 2015).

O descarte de parâmetros de sinterização foi determinado pela “perda da forma do compactado” (volatilização), verificada pela acentuada perda de massa. O fluxograma de sinterizações preliminares é exposto na Figura 13.

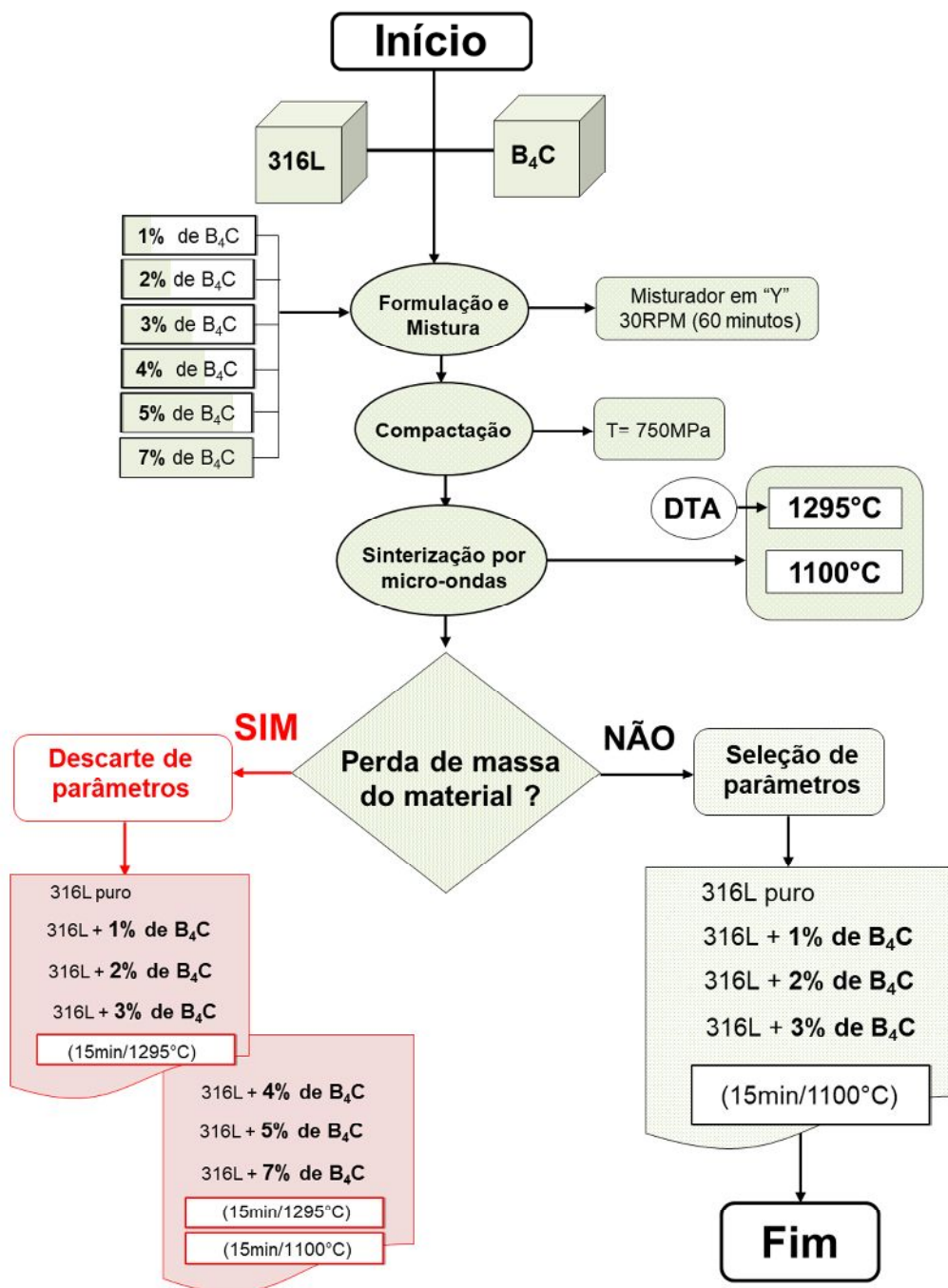


Figura 13- Seleção de parâmetros de processamento

Para tempos de 15 minutos e temperatura de 1100°C com 316L puro e formulações de 316L com adições de 1%, 2% e 3% em massa de B₄C, verificou-se que não ocorreu a “perda de forma do compactado”, com isso, foram desdobrados novos parâmetros, com o aumento de tempo de sinterização para (60 minutos) e diminuição de temperatura para o patamar de (1000°C). Com isso, buscou-se verificar as alterações microestruturas, físicas e mecânicas nos patamares expostos no fluxograma da Figura 14.

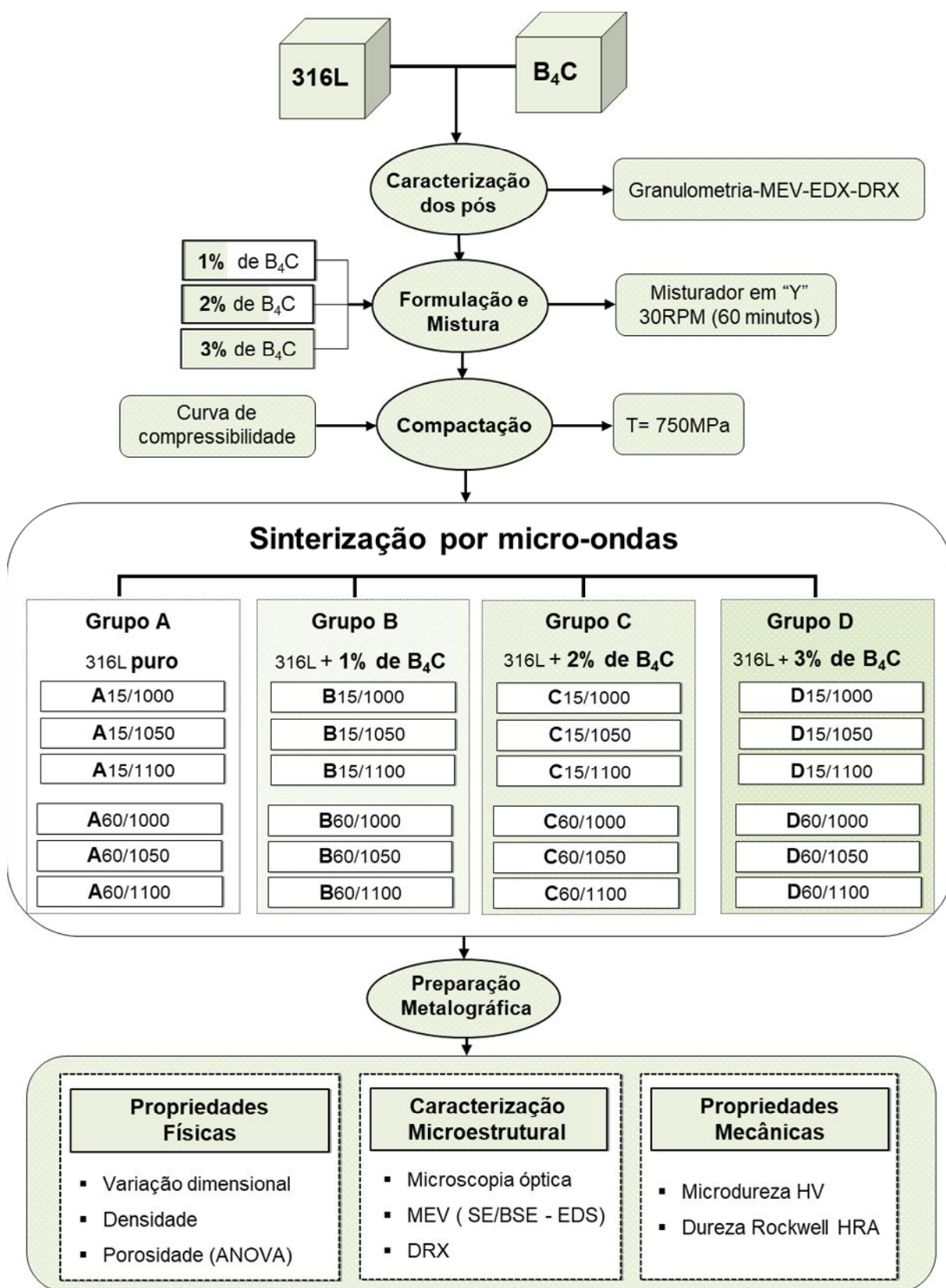


Figura 14- Fluxograma do procedimento experimental

5.2.1 Caracterização dos pós

A caracterização dos pós foi realizada no laboratório Novonano do PPGCEM-UFPEL com análise de morfologia dos pós utilizando o microscópio eletrônico de varredura (modelo SSX-550 Superscan), tamanho de partículas por granulometria a laser com granulômetro CILAS (modelo 1064), análise química por Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva com EDX (modelo 720/800HS) e análise de fases por difratometria de raios X (modelo XRD-6000).

5.2.2 Formulação, mistura e compactação

Com base na composição química, as amostras compactadas foram divididas em quatro grupos, contendo seis amostras cada, são eles: Grupo A (AISI 316L puro); Grupo B (AISI 316L+ 1% B₄C); Grupo C (AISI 316L+ 2% B₄C) e Grupo D (AISI 316L+ 3% B₄C). A nomenclatura adotada para caracterizar as amostras foi de primeiramente indicar o grupo (A, B, C e D) seguido pelo tempo (15 minutos ou 60 minutos) e temperatura (1000°C ou 1050°C ou 1100°C). Ex: Amostra do grupo A sinterizada por 15 minutos com a temperatura de 1000°C é indicada por (A15/1000).

A formulação dos pós foi realizada em uma balança analítica modelo FA2204C com capacidade de 220g e precisão de 0,0001g. A mistura foi realizada em um moinho do tipo “Y” a 30 RPM pelo tempo de 60 minutos para cada adição de 1%, 2% e 3% em massa de carбето de boro ao pó base de AISI 316L que totalizou uma massa por amostra de 3±0,02g inserido na matriz de compactação e duas amostras para cada parâmetro, totalizando 48 amostras.

A densidade teórica da mistura entre o pó de aço AISI 316L (ASM, 1991; ASM, 2008, p.1052) e pó de carбето de boro (Tabela 7) foi obtida com emprego da regra das misturas (Equação 11).

$$\rho_T = \frac{\frac{m_A + m_B}{\rho_{TA} + \rho_{TB}}}{\rho_{TA} + \rho_{TB}} \quad (11)$$

Onde ρ_T é a densidade teórica da liga

m_A , é a massa do elemento A

m_B , é a massa do elemento B

ρ_{TA} , é a densidade teórica do elemento A

ρ_{TB} , é a densidade teórica do elemento B

As amostras foram compactadas em uma matriz de aço 1045 cilíndrica uniaxial de duplo efeito com diâmetro de 10mm do laboratório de pesquisa em materiais do PPGCEM-UFPEL.

A pressão usada na compactação para obter uma densidade máxima dos pós a verde foi determinada pela curva de compressibilidade (ASTM B331-95, 2002).

5.2.3 Variação dimensional

A variação dimensional foi estimada pela recuperação elástica após a compactação a partir da variação da largura do compactado, em relação a largura da cavidade da matriz (NEVES, 2005). A recuperação elástica (RE) foi estimada pela relação:

$$RE (\%) = \left[\frac{(L-D)}{D} \right] * 100 \quad (12)$$

Onde:

L = largura do compactado e

D = tamanho da cavidade da matriz

A densidade a verde (D_v) foi obtida pelo método geométrico, utilizando da Equação 18, com uso de paquímetro digital da marca Mitutoyo de resolução 0,001mm e balança analítica de precisão de 0,0001g. Os valores de massa e volume foram coletados após a extração dos compactados da matriz. A partir da média de 5 medições para cada uma das 24 amostras, foram calculadas as densidades para cada um dos grupos (A, B, C e D).

$$D_v = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (13)$$

Onde D_v é a densidade a verde dos compactados

m = massa

r = raio

h = altura

5.2.4 Sinterização

As amostras foram sinterizadas com uso de forno com aquecimento por micro-ondas da marca INTI (modelo FMIC 1600) composto por placas de Carbetto de

Sílicio (SiC) instaladas em toda a cavidade (mufla); termopar tipo “S”; Controlador de Temperatura com sistema micro processado; leitura digital; memória de rampas e patamares para no mínimo 20 segmentos para os diferentes métodos ou procedimentos; Temperatura da cavidade de 100°C a 1600°C com radiação geradas pelo magnetron de 1200Watts. Os parâmetros de sinterização foram expostos no fluxograma de procedimento experimental (Figura 14).

5.2.5 Densidade aparente dos sinterizados

A densidade é a razão entre a massa e o volume do sólido e tem uma influência direta nas propriedades mecânicas de produtos obtidos por sinterização. Para determinar a densidade aparente dos sinterizados foi utilizado o princípio de Arquimedes com auxílio de uma balança analítica (item 5.3), essa técnica consiste em determinar as massas da amostra seca, submersa e úmida e foi estimada pela Equação 14 (ASTM C373-88, 2006).

$$d_s = \left(\frac{m_s^p}{m_u - m_{Ap}^p} \right) d_l \quad (14)$$

Onde d_s é a densidade aparente dos sinterizados

m_s^p = é a massa do sinterizado poroso (p) e seco (s)

m_{Ap}^p = é a massa aparente (Ap) do sinterizado poroso imerso no líquido

m_u = é a massa do sinterizado úmido (u) com os poros preenchidos por líquido

d_l = densidade do líquido (água) em função da temperatura.

5.2.6 Determinação da Porosidade

A porosidade foi determinada utilizando a equação (15) com a fração do volume de poros em relação ao volume total do sinterizado (Li et al., 2009).

$$P = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_t} \right) \times 100\% \quad (15)$$

Onde: P , porosidade (%) da amostra após sinterização.

ρ , densidade da amostra sinterizada.

ρ_t , densidade teórica da liga

A análise estatística dos dados foi feita por meio do cálculo do coeficiente de correlação, para verificar a relação entre o percentual de carbeto de boro na matriz do aço inoxidável e a sua porosidade. Para isso, foi utilizada a análise de variância (ANOVA) com teste F e posteriormente aplicada o teste de comparação de médias Tukey com 5% de probabilidade de erro.

5.2.7 Metalografia

A realização da preparação metalográfica das amostras foi empregado conforme a ASTM E3-11-*Standart Guide for Preparation of Metallographic Specimens* (2011). Contando com as etapas de corte transversal das pastilhas; embutimento a frio com resina acrílica; lixamento utilizando lixas d'água de granulometria de 320, 400, 600, 1000, 1200 e 2000 mesh; polimento com suspensão em alumina e água no disco de pano de granulometria de 0,1 μm na politriz da marca Arotec; limpeza das amostras foi efetuada com álcool etílico e sua secagem com soprador térmico para posterior análise por MO e MEV.

5.2.8 Caracterização microestrutural e mecânica

A caracterização microestrutural e mecânica dos sinterizados foram realizadas por MO, MEV e DRX e por ensaios de microdureza Vickers e dureza Rockwell HRA. A descrição dos equipamentos é mostrada a seguir.

5.2.8.1 Microscopia óptica

As análises foram realizadas em um microscópio ótico de luz refletida com sistema de análise de imagens com microscópio óptico Olympus (BX41M-LED) com sistema de aquisição de imagens digital alocado no laboratório de Pesquisa em Materiais do PPGCEM-UFPeL.

5.2.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os mapeamentos por microscopia eletrônica de varredura foram realizados no equipamento da marca JEOL modelo JSM 6610L (Microscópio eletrônico de varredura alto e baixo vácuo) e equipado com JEOL JSM 6610LV Detectores de ES, BSE, EDS NORAN *System* pertencente ao CEME-SUL- Centro de Microscopia. Eletrônica da Zona Sul da Universidade Federal do Rio Grande-FURG e também com o microscópio eletrônico de varredura Shimadzu (SSX-550) disponível no laboratório Novonano do PPGCEM-UFPeI.

5.2.8.3 Difratometria de raios X

As análises por difração de raios X foram realizadas em um Difratômetro de raios X Shimadzu (RX6000) no Laboratório Novonano do PPGCEM-UFPeI e também com um difratômetro de raios X Rigaku (Ultima IV), do Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA). Para ambos os equipamentos foram adotadas uma geometria focalizante de Bragg-Brentano (geometria simétrica). O tubo utilizado foi o de Cu (radiação $K\alpha$ - $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$), com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 1 segundo por passo angular em diferentes intervalos em $2\theta(^\circ)$. Os dados obtidos foram analisados pelo software *X Pert HighScore 2.0a* (PHILIPS ANALYTICAL B.V., 2004).

5.2.8.4 Ensaio de microdureza Vickers (HV)

A microdureza vickers HV permite avaliar a dureza em pequenos volumes e possibilita a determinação da distribuição de deformação no material. O ensaios foram realizados com o micro-durômetro automático Shimadzu (HNV-2T) que pertence ao Laboratório de Ensaios Mecânicos do programa de pós graduação em engenharia mecânica da Universidade Federal do Rio Grande (PPMec- FURG).

O ensaio de microdureza foi empregado em todas as amostras, utilizando como base a norma ASTM E384-11 de (2012). Em termos experimentais, os ensaios foram conduzidos empregando uma carga de (0,3 kgf) e tempo de aplicação de 10s com 10 impressões em cada amostra (5 na região da matriz e 5 na região de precipitado). O ensaio com penetrador pirâmide com ângulo de 136° tem uma

incerteza associada de $\pm 4\%$ do valor medido. Esse valor considera as variáveis que entraram na medição da microdureza.

5.2.8.5 Ensaio de dureza Rockwell A (HRA)

Para a avaliação da macrodureza (dureza aparente) dos sinterizados foi utilizado o ensaio de dureza Rockwell HRA. Para este ensaio foi empregado o tempo de impressão de 5 segundos com indentador do tipo cone de diamante de ângulo de 120° e raio de 0,2mm e uma carga inicial de 588,4N (NBR NM 146-1, 1998). O equipamento utilizado foi o durômetro de bancada Rockwell da marca Insize (ISH-R150) alocado no curso de Engenharia Química da UNIPAMPA/Campus Bagé.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados e discussões deste doutoramento foi dividida em quatro partes. A primeira parte avaliou os pós de aço inoxidável AISI 316L e de carbeto de boro como recebidos, com uma análise de granulometria, morfologia e composição química. A segunda parte compreende o estudo das propriedades físicas com a análise da variação dimensional; densidade e porosidade. A terceira parte aborda a caracterização microestrutural por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura SE/BSE-EDS e a análise de fases por difratometria de raios X. Na quarta parte foram avaliadas as propriedades mecânicas por ensaios de dureza Rockwell A (HRA) e microdureza Vickers (HV). Ao final, são apresentadas considerações finais e conclusão do conjunto de resultados obtidos.

6.1 Pó de aço inoxidável AISI 316L

A análise de composição química realizada por EDX apresentou percentuais 68,05% (Fe); 17,78% (Cr); 10,68% (Ni) e 2,13% (Mo), esses teores estão dentro dos limites expostos no para o aço inoxidável 316L (ASTM, 2004). As Figuras 15a e 15b apresentam a morfologia do pó como recebido pelo fabricante.

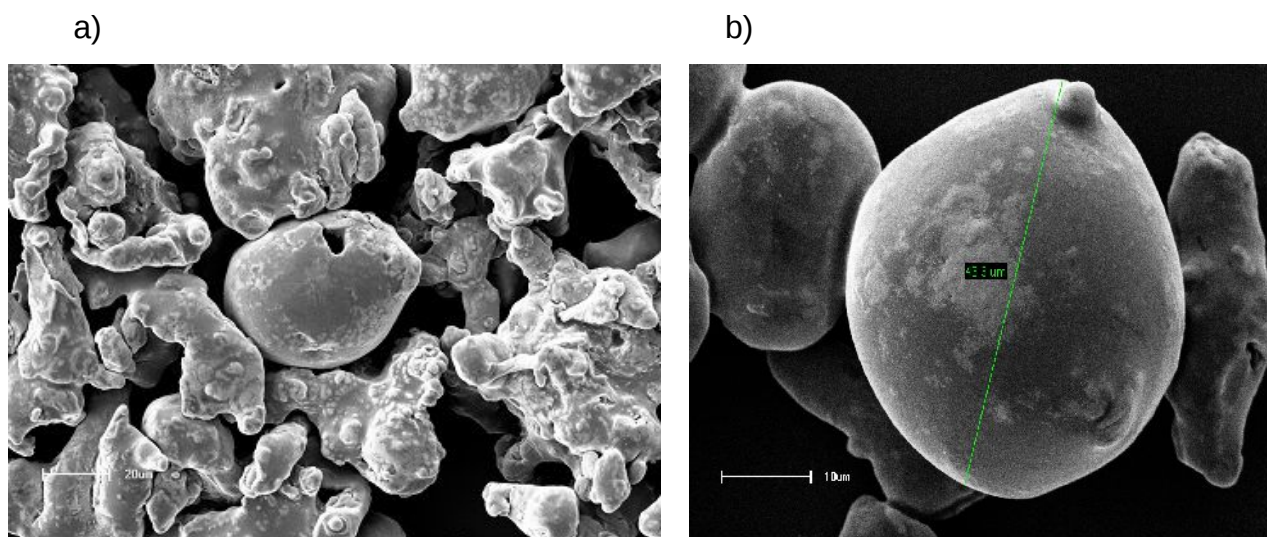


Figura 15- Micrografias obtidas via MEV do pó de AISI 316L

Observa-se uma morfologia irregular e aglomerada e na Figura 17b pode ser visualizado uma partícula esférica com diâmetro de 43,3μm. O difratograma de raios x apresentou os picos característicos de aço austenítico conforme de ficha de

referência JCPDS (033-0397) com padrões de difração $2\theta(^{\circ})$ em 43,58; 50,79; 74,59 (Figura 18).

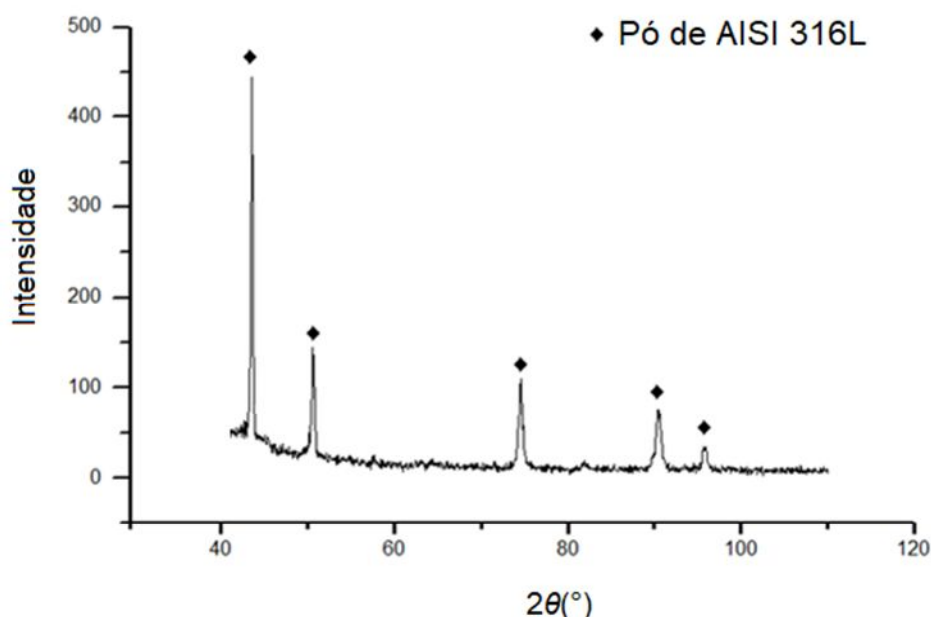
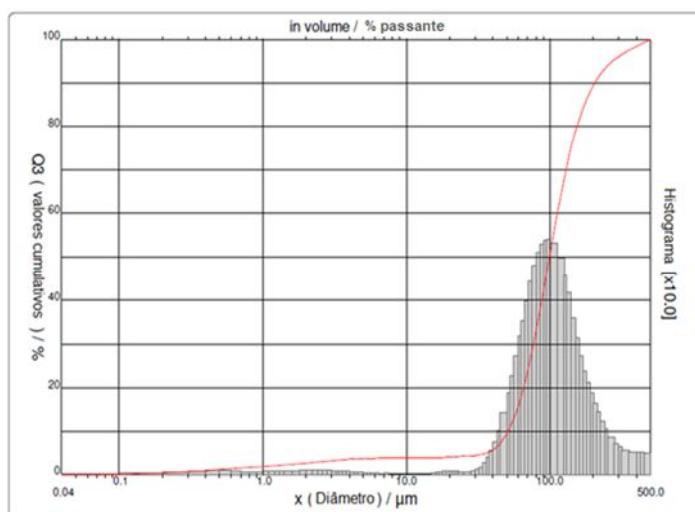


Figura 16- Difratograma do aço inox 316L utilizado como matéria prima

Este difratograma servirá de comparação com as amostras misturadas com o carbetto de boro, submetidas à sinterização, sendo possível verificar possíveis impurezas e alterações de fase na formulação com o B_4C . A medida do tamanho de partícula e sua distribuição são apresentadas na Figura 17.



Ultra-som: 300 s
 Diâmetro a 10%: 51,16 μ m
 Diâmetro a 50%: 99,21 μ m
 Diâmetro a 90%: 204,87 μ m
 Diâmetro médio: 117,37 μ m

Figura 17- Resultado da distribuição de tamanho do pó de 316L

A análise granulométrica do tamanho de partículas do aço inoxidável AISI 316L apresentou diâmetro médio de 117,37 μ m.

6.2 Pó de carbeto de boro

A Figura 18 apresenta micrografias obtidas por MEV onde é possível verificar a morfologia do pó de carbeto de boro. Aumentos das imagens em função da barra de escala.

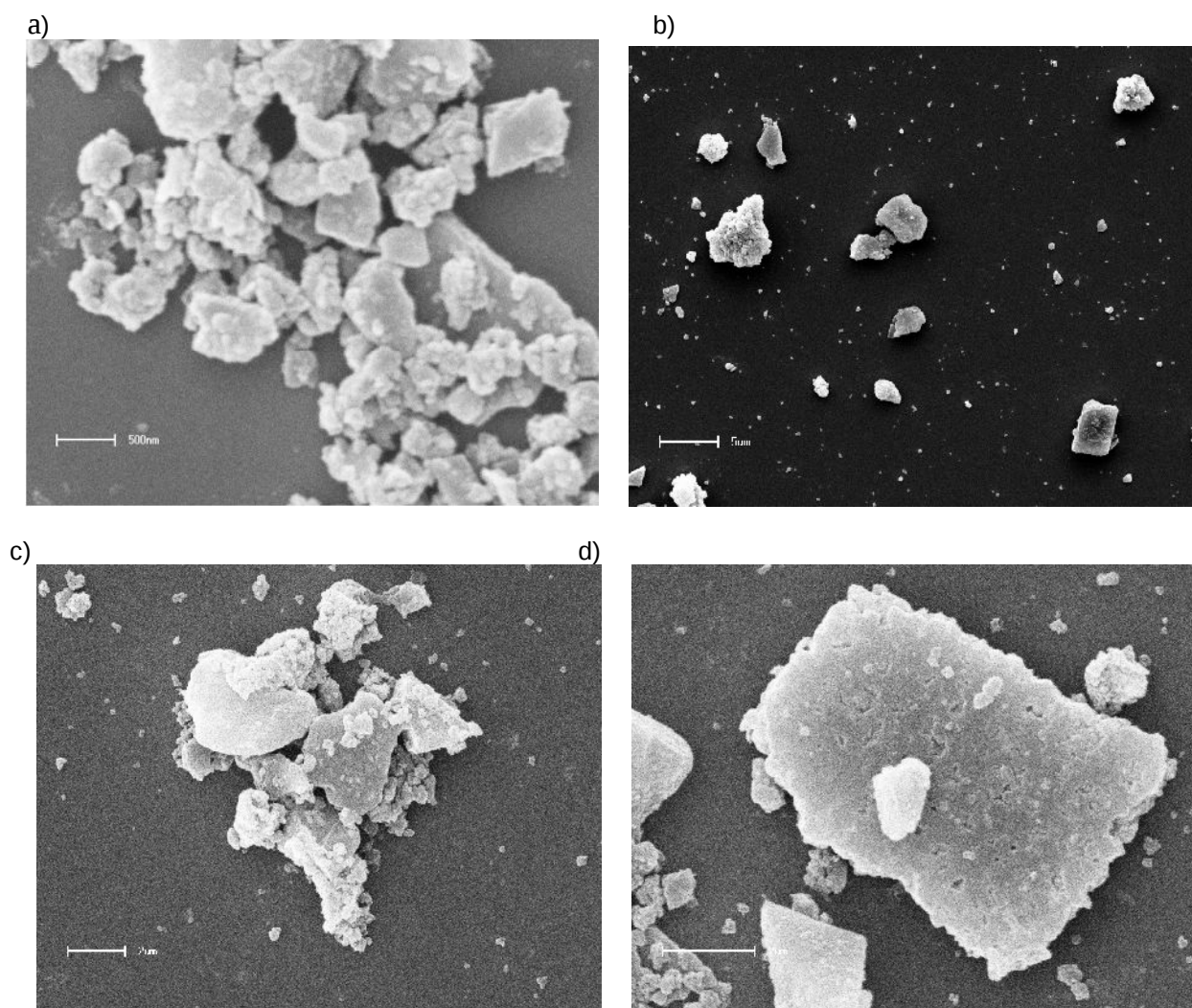


Figura 18- Micrografias obtidas via MEV do pó de carbeto de boro

Podemos observar pelas imagens que as partículas do carbeto apresentam morfologia irregular e com partículas menores aglomeradas em maiores. A Figura 19 apresenta o difratograma do pó de carbeto de boro com seus padrões de intensidade máxima de difração em $2\theta(^{\circ}) = 23,49; 34,91$ e $37,80$.

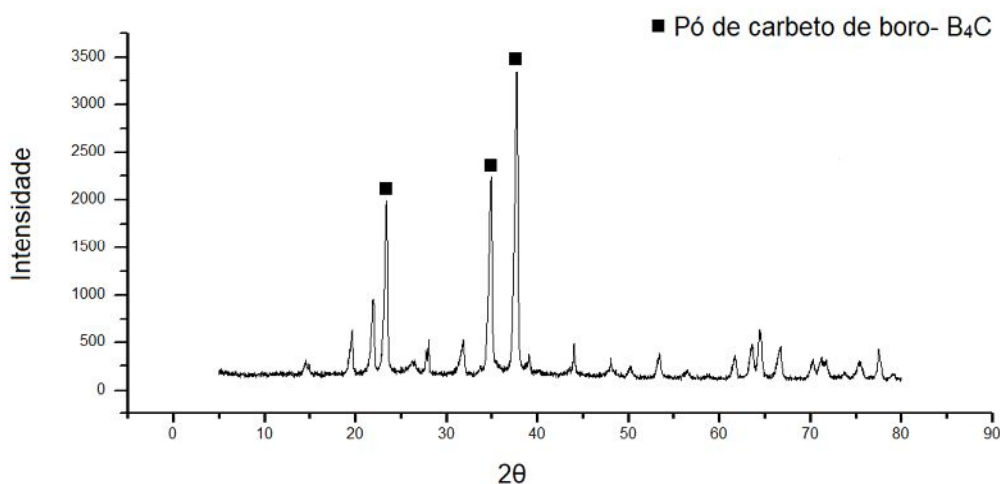


Figura 19- Difratoograma do pó de carbeto de boro utilizado como matéria prima nos experimentos com seus planos característicos.

O DRX apresenta o difratograma com a posição e intensidade relativa dos picos de acordo com ficha cristalográfica do carbeto de boro identificado como JCPDS 6-0555 (ICDD, 2004). A medida do tamanho de partícula do B_4C e sua distribuição são apresentadas na Figura 20.

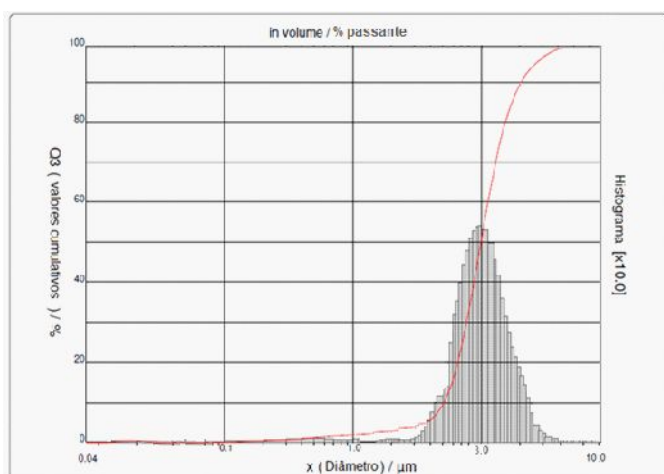


Figura 20- Resultado da distribuição de tamanho do pó de B_4C

Ultra-som: 600 s

Diâmetro a 10%: 0,57μm

Diâmetro a 50%: 1,61μm

Diâmetro a 90%: 3,93μm

Diâmetro médio: 2,03μm

A análise granulométrica do tamanho de partículas do carbeto de boro apresentou um diâmetro médio de 2,03μm. Tamanho aproximadamente 60 vezes menor ao pó de 316L, contribuindo para dispersão do B_4C no processo de mistura com a matriz de liga austenítica.

6.3 Caracterização das propriedades físicas

6.3.1 Curva de compressibilidade

A curva de densidade em função da tensão indicou o desempenho característico na compressibilidade de pós de aço inoxidável AISI 316L, os valores determinados pelo ensaio são próximos ao exposto por Kennedy *et al.* (2011) e Popescu *et al.* (2015). Além da análise do pó do aço AISI 316L puro, a Figura 21 apresenta as curvas de compressibilidade obtidas para adições de 1%, 2% e 3% de B_4C .

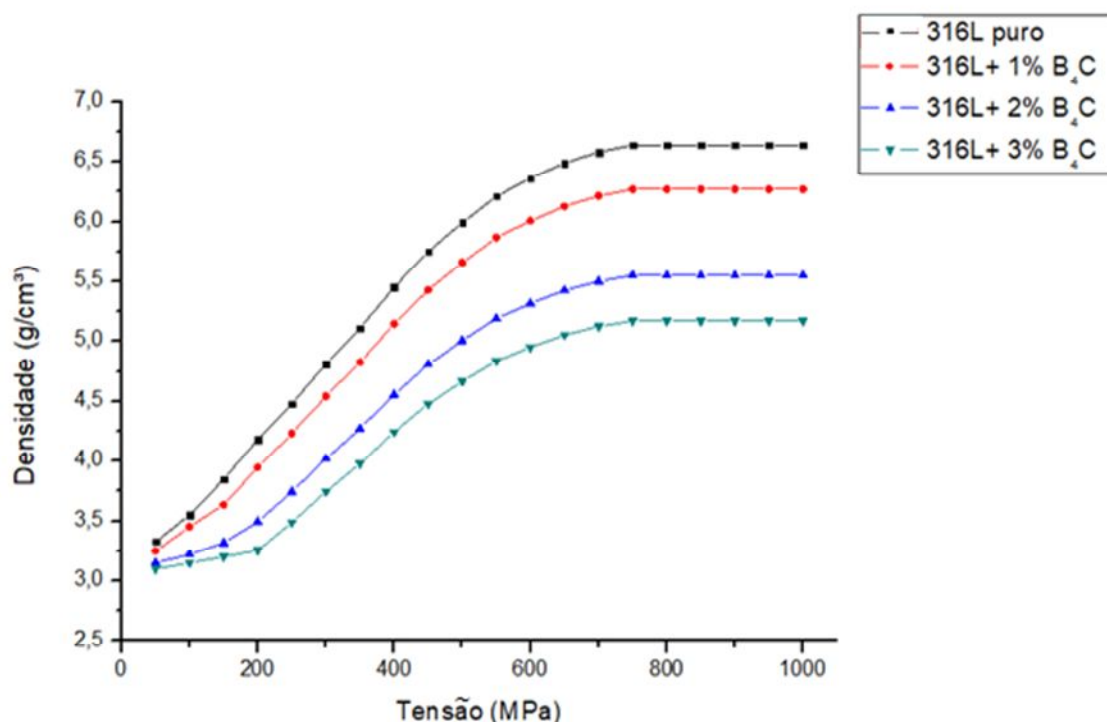


Figura 21- Densidade a verde (g/cm^3) do compactado em relação à tensão (MPa)

Pode-se notar pelas curvas geradas no ensaio de compressibilidade que ocorreu uma redução no aumento de densidade próximo a 600 MPa, sendo indicado por uma menor inclinação das curvas, e se tornando estável a partir de tensões próximas a 750 MPa para as quatro curvas, onde permaneceram constantes até 1GPa. Dessa forma, a partir do exposto na análise da curva de compressibilidade, é possível verificar que a 750 MPa, os compactados alcançaram a densidade a verde máxima (compactibilidade) e este valor está de acordo com (HÖGANÄS, 2004).

Observa-se, com a adição de B_4C , que a densidade a verde diminui. A redução de densidade a verde dos compactos pode ser atribuída à densidade do carbetto menor que do aço inoxidável e também pela dureza de suas partículas, que contribuem para um aumento do volume do compactado.

6.3.2 Variação dimensional

Conhecer a variação dimensional possibilita estimar como deve ser produzida uma série de componentes empregando M/P, além de demonstrar a influência da composição química e da pressão de compactação. Os valores de variação dimensional, após extração da matriz, são apresentados na Figura 22.

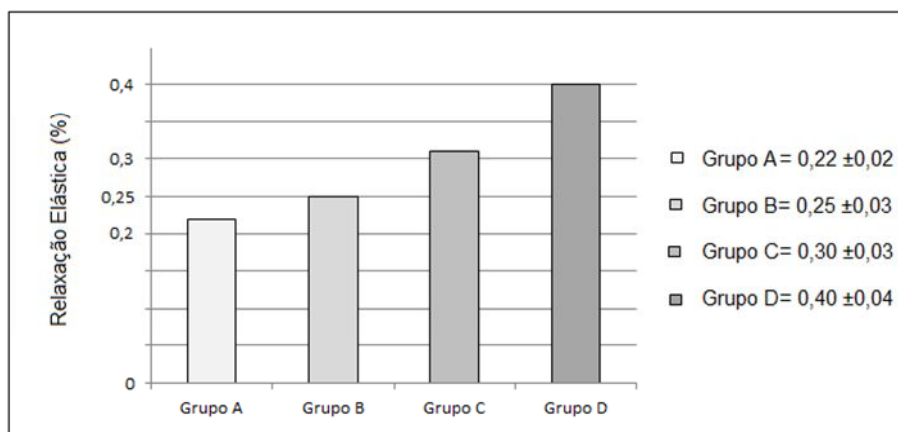


Figura 22- Variação dimensional dos Grupos (A, B, C e D) representada pela relaxação elástica após extração da matriz à uma pressão de compactação de 750MPa.

Verificou-se que a relaxação elástica, após extração, é diretamente proporcional a adição de B_4C . As misturas analisadas com 3% de B_4C (Grupo D) mostram um aumento de volume, em relação às amostras com aço inoxidável puro (Grupo A). Os valores de densidade a verde confirmam a análise de relaxação elástica, pois é fundamentada no método geométrico. Com base nas densidades teóricas obtidas pela (Equação 11), os valores de densificação podem ser visualizados na (Tabela 8).

Tabela 8- Densificação a verde dos compactados

Grupos de amostras em função do percentual de B_4C	ρ teórica (g/cm^3)	ρ real (g/cm^3)	ρ relativa (%)
Grupo A (AISI 316L puro)	8,05	6,64±0,003	83
Grupo B (AISI 316L+ 1% B_4C)	7,76	6,27±0,004	81
Grupo C (AISI 316L+ 2% B_4C)	7,49	5,54±0,005	74
Grupo D (AISI 316L+ 3% B_4C)	7,24	5,17±0,002	71

Conforme os resultados obtidos, verifica-se que ocorreu uma densificação maior no pó de aço inoxidável puro que foi diminuído pela adição do pó de carbeto de boro. Acredita-se que esta redução ocorre devido a suas partículas serem mais duras, o que dificultou o empacotamento das partículas, ou seja, a aproximação das

mesmas, gerando assim áreas de menor densificação. Como resultado de uma tensão de compactação de 750 MPa se verificou uma diminuição da densidade a verde em 3% para o Grupo B chegando a 14% no Grupo D.

6.3.3 Densidade

Após a coleta de medidas de massa das amostras (compactos sinterizados), aplicou-se a Equação 14 e se obteve os resultados de densidade aparente pelo princípio de Arquimedes com resultados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Densidade das amostras sinterizadas

Grupo	Amostra / parâmetro de processamento	ρ teórica (g/cm ³)	ρ real (g/cm ³)	ρ relativa (%)
A (316L puro)	A15/1000	8,05	7,27±0,02	90
	A15/1050	8,05	7,22±0,02	90
	A15/1100	8,05	7,22±0,02	90
	A60/1000	8,05	7,37±0,01	92
	A60/1050	8,05	7,37±0,02	92
	A60/1100	8,05	7,35±0,01	91
B (1%B ₄ C)	B15/1000	7,76	6,67±0,07	88
	B15/1050	7,76	6,57±0,02	85
	B15/1100	7,76	6,64±0,12	87
	B60/1000	7,76	6,76±0,02	87
	B60/1050	7,76	6,64±0,03	86
	B60/1100	7,76	6,65±0,03	86
C (2%B ₄ C)	C15/1000	7,49	6,22±0,02	84
	C15/1050	7,49	6,37±0,03	87
	C15/1100	7,49	6,26±0,02	87
	C60/1000	7,49	6,34±0,04	85
	C60/1050	7,49	6,22±0,04	83
	C60/1100	7,49	6,22±0,05	86
D (3%B ₄ C)	D15/1000	7,24	6,13±0,02	85
	D15/1050	7,24	6,15±0,02	86
	D15/1100	7,24	6,36±0,14	88
	D60/1000	7,24	5,95±0,02	82
	D60/1050	7,24	5,97±0,04	82
	D60/1100	7,24	5,95±0,03	82

Analisando os valores de densidade aparente, verifica-se que a densidade real dos compactos sinterizados aumentou em comparação com a densidade dos compactos a verde devido à diminuição dos poros gerados pelo efeito da sinterização (WAHL, 2016) e esta, por sua vez, continua menor em relação à densidade teórica, o que está de acordo com descrito por (MORO *et al.*, 2007). A Figura 23 apresenta o Histograma com os valores apresentados na Tabela 10.

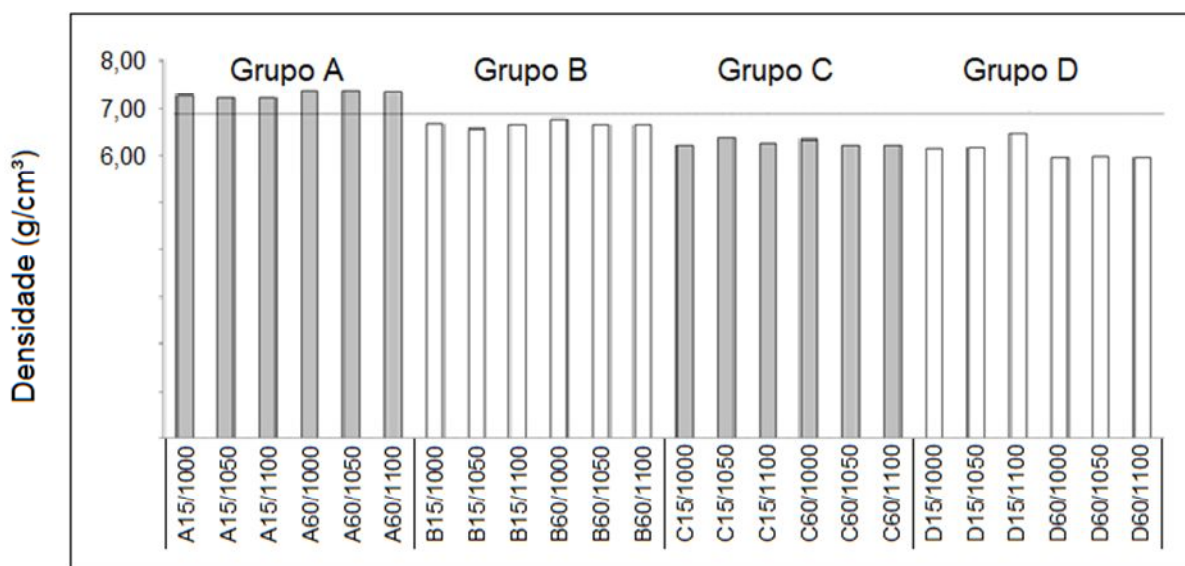


Figura 23- Densidade dos compactos sinterizados

A partir da análise gráfica do “Grupo A” (Figura 23) se verifica um pequeno aumento na densidade dos sinterizados, ao se elevar o tempo de permanência das amostras no interior do forno, de 15 minutos para 60 minutos. Para esse grupo ocorreu uma redução na porosidade com acréscimo de tempo o que indica que não ocorreu uma coalescência dos poros, em que há um crescimento dos poros maiores ao invés dos pequenos (INVERNO, 2015). Não foi observado, no entanto, diferença de densificação quando se aumentou a temperatura de sinterização de 1000 para 1100°C.

Para cada grupo de amostras ocorreram diferenças ocasionadas pela inclusão de carbeto de boro na liga metálica. O Grupo B (AISI 316L+1% B₄C) e o Grupo C (AISI 316L+2% B₄C) mantiveram densidade com valores constantes ao se elevar a temperatura e o tempo de sinterização. Porém o “Grupo C” apresentou uma densidade menor ao “Grupo B” e maior que o “Grupo D” causado pelo teor de carbeto de boro adicionado a liga metálica. Por fim, o “Grupo D” ocorreu uma

diminuição na densidade com a elevação no tempo de sinterização de 15 minutos para 60 minutos.

Os resultados apresentados pela adição de B_4C no aço AISI 316L mostrou uma diminuição na sua densificação das amostras sinterizadas, aumentado possivelmente pelo percentual de poros presentes no material. E indicam uma diminuição na quantidade de poros das amostras sinterizadas em relação aos compactados a verde, isso se deve à eficiência na densificação de aços inoxidáveis austeníticos melhorada pela presença da fase delta (CCC) presente em sua matriz austenítica (TAKEDA, 1970; THÜMMLER e OBERACKER, 1993; MORO *et al.* 2007).

6.3.4 Porosidade

A porosidade foi obtida com base nos valores de densidade real das amostras. A tabela 10 mostra a porosidade média verificada por grupo, variando o percentual de B_4C adicionado a liga austenítica.

Tabela 10- Porosidade média dos compactados sinterizados

Grupos de amostras em função do percentual de B_4C	Porosidade média (%)	Desvio (%)
Grupo A (AISI 316L puro)	9,32	± 1,96
Grupo B (AISI 316L+ 1% B_4C)	13,68	± 2,41
Grupo C (AISI 316L+ 2% B_4C)	14,72	± 3,00
Grupo D (AISI 316L+ 3% B_4C)	15,96	± 5,58

Verificou-se que ao variar a temperatura e tempo de sinterização, se forma diferentes percentuais de porosidade dentro de cada grupo, e na medida em que se adiciona carbeto de boro, somados a variações de isoterma, essa diferença “entre os grupos” se acentua. A Figura 24 mostra a média percentual de porosidade das amostras, com imagens captadas por microscopia óptica e tratadas com o *software ImageJ* com a finalidade de destacar os poros (em tom escuro) nas amostras.

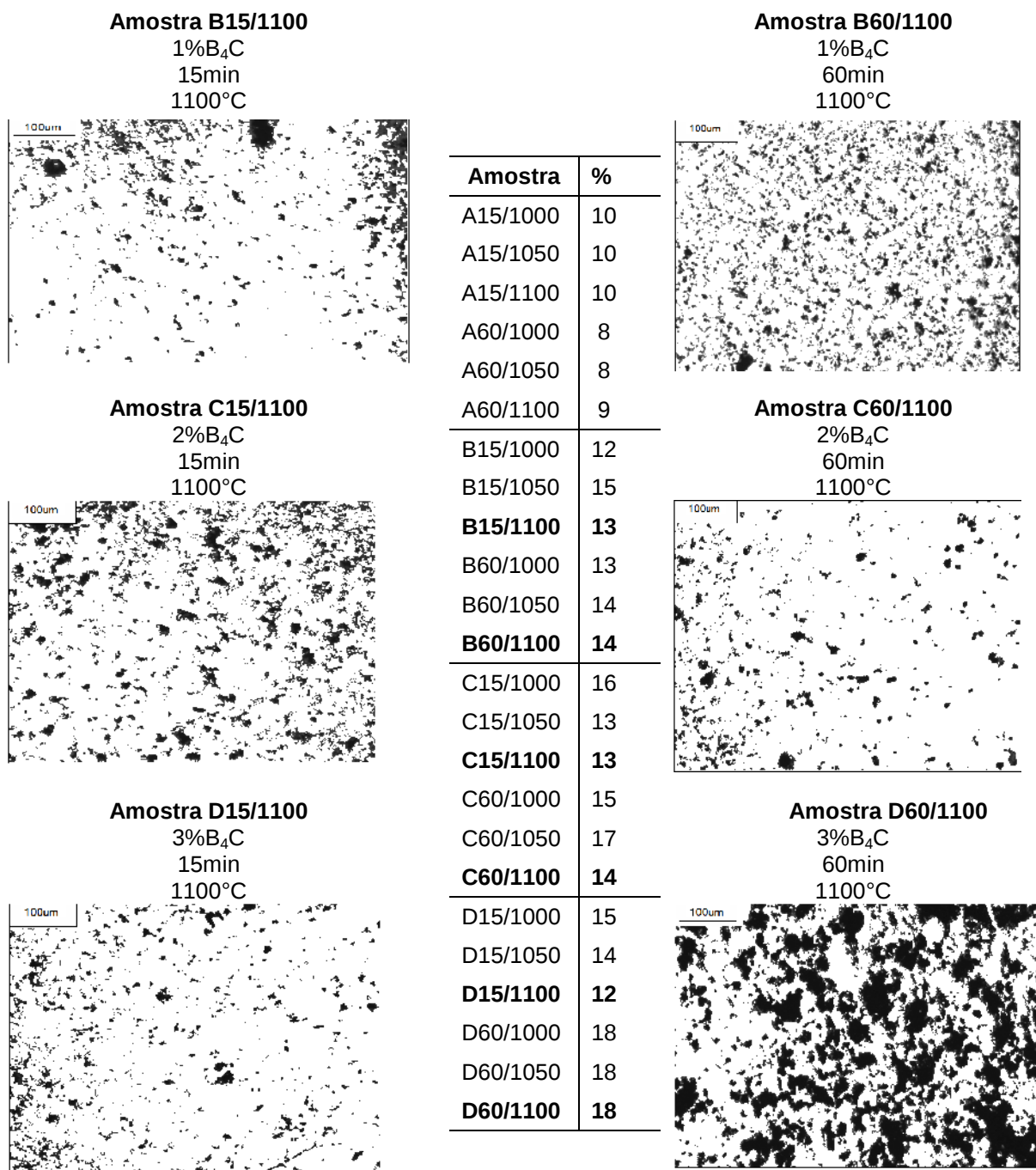


Figura 24- Percentual de porosidades das amostras sinterizadas

O aumento de tempo de 10 para 60 minutos com a finalidade de diminuir o percentual de porosidade, parece funcionar apenas para o aço inoxidável puro, para as formulações com 1% e 2% de B₄C na liga do aço, não se verifica a influência gerada por tempo e ou temperatura. No entanto, a adição de 3% de B₄C, o efeito gerado pelo tempo de 60 minutos no forno se torna o oposto, gerando um aumento no grau de porosidade.

Furukava (2007) destaca que o aumento do tempo de sinterização, para uma dada temperatura não é necessariamente eficiente na diminuição da porosidade, devido à redução da força motriz. O aumento no grau de porosidade a partir de certo patamar de sinterização pode ser atribuído ao decréscimo da absorção da radiação por micro-ondas responsável pela densificação, ficando dessa forma, o compactado sob a influência somente do efeito térmico do susceptor (INVERNO, 2015).

E preciso destacar que a análise de causa na variação de porosidade somente pelos valores unitários das amostras, não é suficiente para prever a elevação ou decréscimo da mesma. Dessa forma, para obter um resultado mais confiável, foi empregado um tratamento estatístico dos dados, utilizando análise de variância (ANOVA) com base no teste F .

A aplicação da ANOVA de fator único ($p < 0,05$) com 3 graus de liberdade encontrou $F = 34,45$ e $F_{crítico} = 3,09$. Dessa forma, com ($F > F_{crítico}$) e $p = 4 \times 10^{-8}$, se comprova uma diferença estatística entre os quatro grupos. Porém, somente com a aplicação deste teste não foi possível determinar o grupo(s) que apresentou uma maior influência no grau de porosidade, assim, foi realizada uma comparação múltipla entre os grupos aplicando o teste Tukey.

O teste Tukey (5%) mostrou que amostras com adição de B_4C , apresentaram uma tendência maior no aumento da porosidade. Com isso, podemos inferir a influência gerada no grau de porosidade pela adição do pó cerâmico na matriz do aço inoxidável. Assim, fixando parâmetros de sinterização (tempo e temperatura adotados neste trabalho) ocorrerá uma elevação de porosidade na medida em que se acrescenta pó de B_4C à liga do aço inoxidável. O que está de acordo com o encontrado neste estudo experimental.

6.4 Caracterização Microestrutural

A captura de imagens por microscopia óptica ocorreu após a preparação metalográfica. As amostras (A60/1100), (B15/1100), (C60/1100) e (D15/1100) representam o grupo de amostras sinterizadas com temperatura de 1100°C e cuja evolução de formação de fases secundárias é mais aparente dentro de cada grupo. A Figura 25 apresenta uma imagem capturada da amostra A60/1100, sinterizada por mais tempo e maior temperatura, no grupo de aço inoxidável puro.

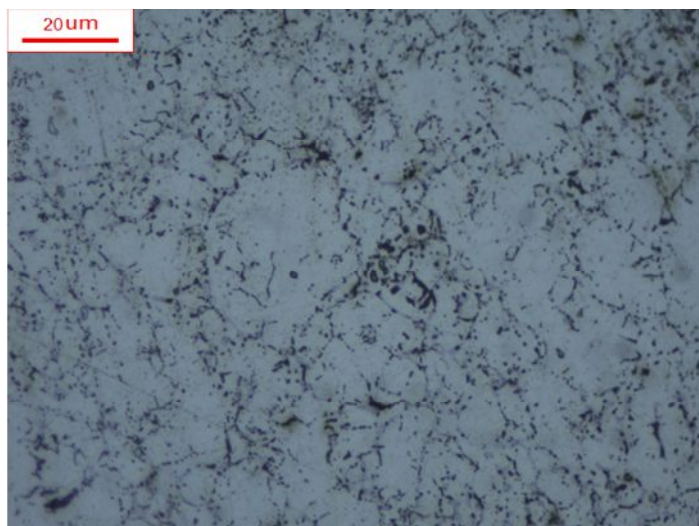


Figura 25- Micrografia por microscopia optica da amostra A60/100

Em todas as condições avaliadas para as amostras sinterizadas com o aço inoxidável puro se verificou somente a matriz austenítica sem a presença de regiões com diferença de relevo (fases secundárias). A Figura 26 apresenta uma imagem capturada da amostra B15/1100 (AISI 316L com 1% em peso de B_4C sinterizada por 15 minutos a isoterma de $1100^{\circ}C$).

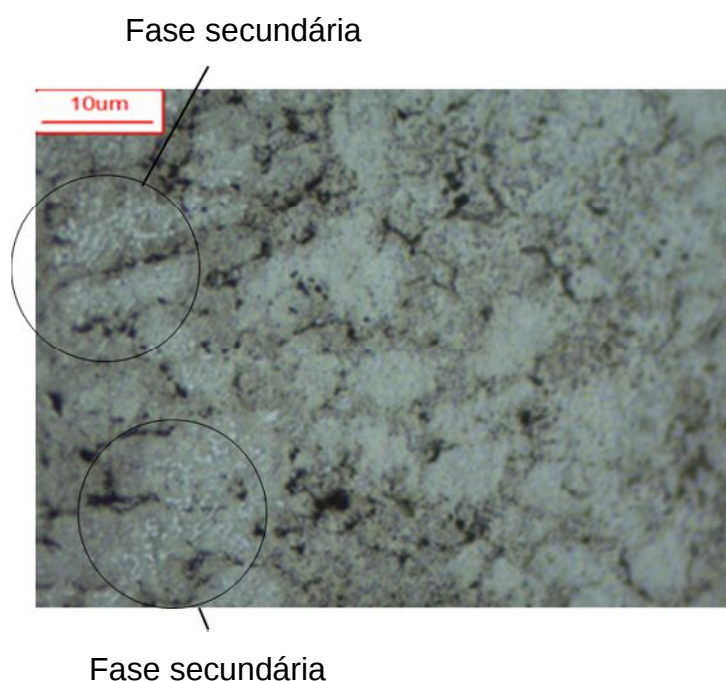


Figura 26- Micrografia por microscopia óptica da amostra B15/1100

Na amostra B15/1100 apresenta os efeitos ocasionados pela adição de 1% carbeto de boro na matriz do aço AISI 316L, com a formação de uma pequena fração volumétrica de fase secundária na matriz austenítica pela diferença de relevo, ocasionados possivelmente pela presença de partículas mais duras. A Figura 27

exibe a amostra C60/1100 (AISI 316L com 2% em peso de B_4C durante o tempo de 60 minutos a uma temperatura de $1100^{\circ}C$).

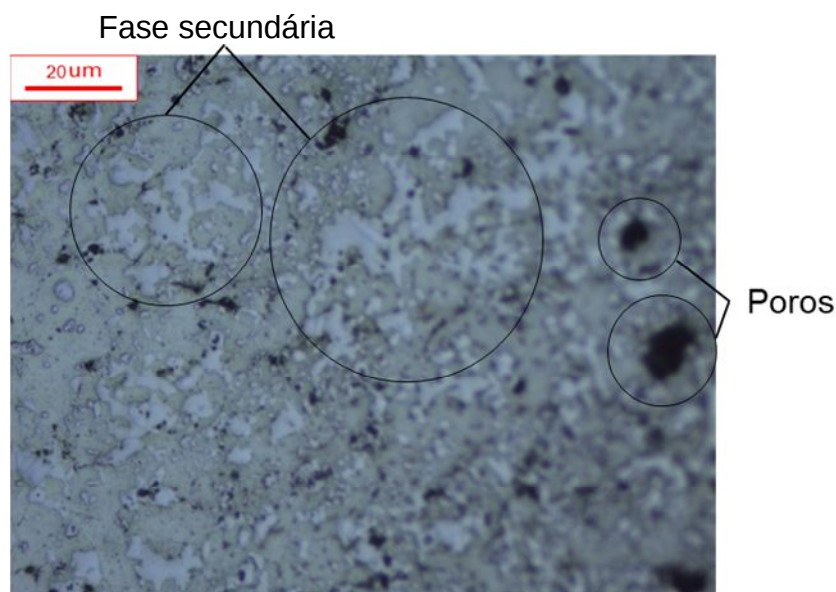


Figura 27- Micrografia por microscopia óptica da amostra C60/1100

Na amostra C60/1100 se confirma os efeitos ocasionados pela adição de B_4C , se comparado à amostra B15/1100 se nota a presença de uma fração volumétrica maior de fases secundárias. A Figura 28 exibe uma imagem capturada por microscopia óptica da amostra D15/1100 (3% em peso de B_4C e sinterizada com pelo tempo de 15 minutos com isoterma de $1100^{\circ}C$).

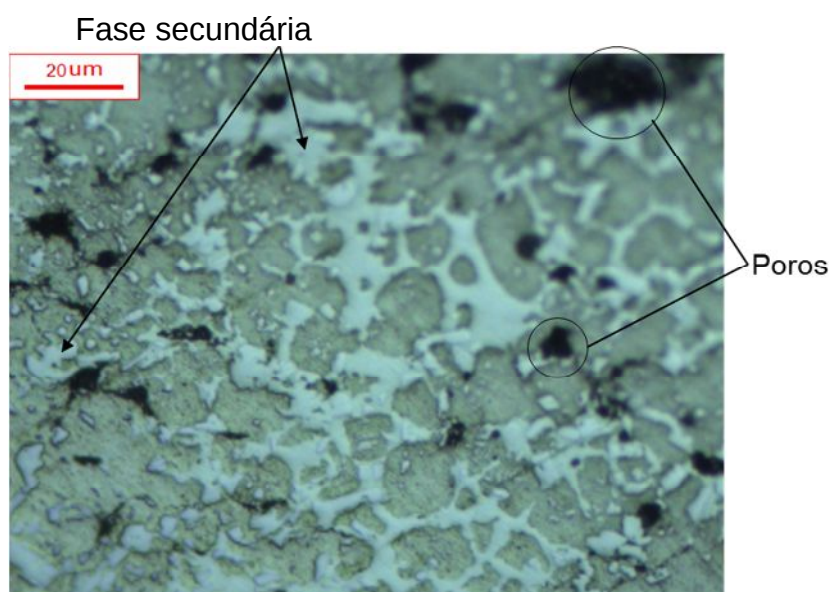


Figura 28- Micrografia por microscopia óptica da amostra D15/1100

Esse patamar de sinterização produziu a amostra D15/1100 com um volume mais acentuado de regiões com diferença de relevo. Com base nos resultados de

sinterização obtidos e avaliados a partir das micrografias, pode-se supor que o B_4C interage de alguma forma com o pó de aço 316L, tal que uma segunda fase é formada. Ainda, verificou-se que quando um elevado percentual de carbeto (3%) é misturado ao aço, e sinterizado por mais tempo, a porosidade aumenta consideravelmente, conforme visualizado na amostra D60/1100 (Figura 24).

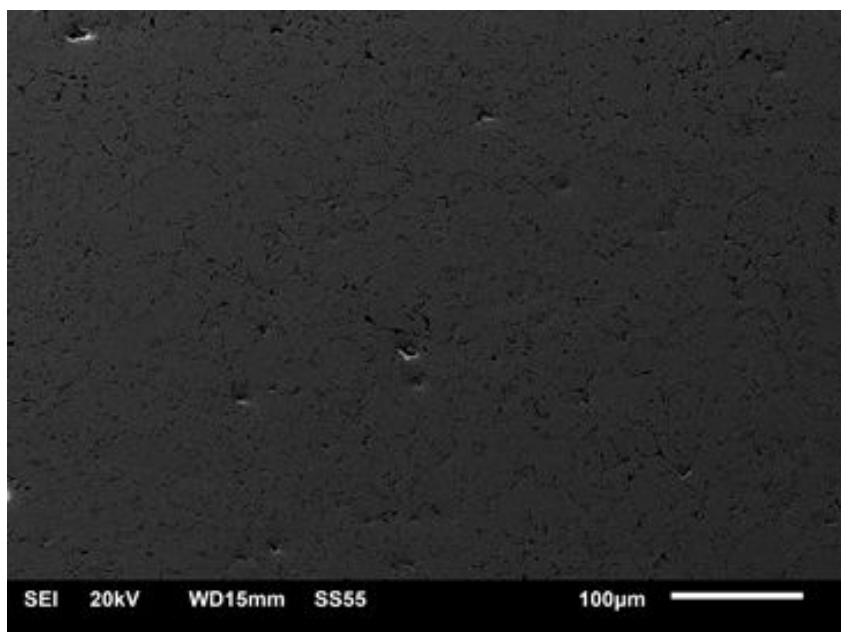
Acredita-se que este efeito seja ocasionado pela elevada quantidade de carbono adicionado na forma de carbeto que, uma vez aquecido, tem tempo para de dissociar da matriz, e reagir com a atmosfera, formando gás, o que resulta no maior percentual de poros deste grupo de amostras. Thevenot (1990) lembra que um aumento da temperatura de sinterização no sistema Fe-C-B na faixa de 1000°C-1100°C leva à mudança no mecanismo de formação da estrutura acelerando o processo de sinterização e formando boretos. Nos apêndices A, B, C e D é possível visualizar a evolução microestrutural dos 24 sinterizados para tempos de 15 minutos e 60 minutos.

Os resultados de análise por MEV foram divididos em duas etapas: A primeira etapa com análise (SE; BSE) e uma segunda etapa composta por (EDS pontual e EDS em linha).

A forma de elétrons secundários (MEV-SE) permite o contraste na imagem dado, sobretudo, pelo relevo da amostra e por elétrons retro espalhados (MEV-BSE) que fornece o contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra (DEDAVID, 2007).

Já a técnica por Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS) permite investigar a composição química no material em uma determinada área. As micrografias por MEV da amostra A6 são apresentadas na Figura 29a (SE) e Figura 29b (BSE).

a)



b)

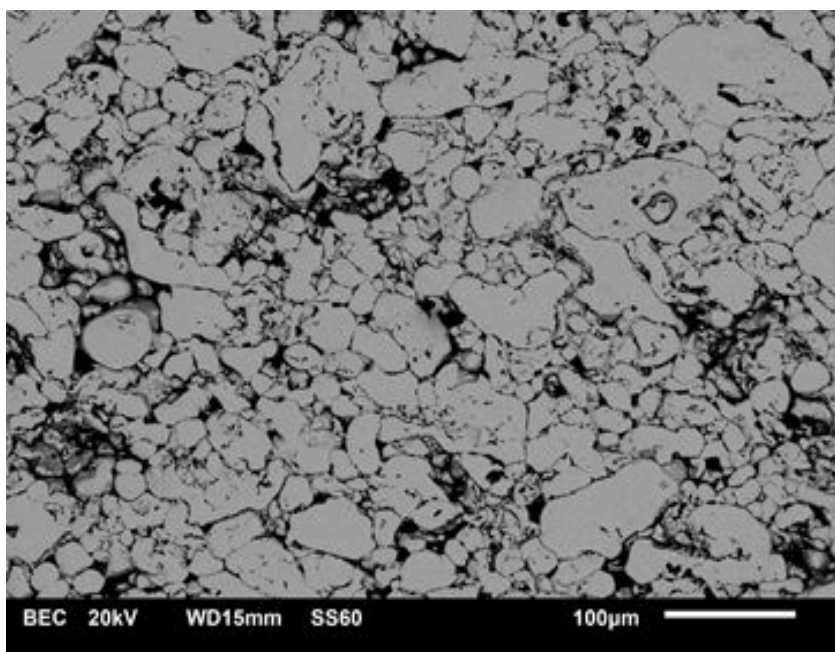


Figura 29- Micrografia da amostra A60/1100 capturada por MEV
a) Elétrons secundários (SE) b) Elétrons retroespalhados (BSE)

Conforme já demonstrado nas imagens geradas por microscopia óptica, a análise por MEV também não identificou a formação de uma segunda fase em nenhuma das amostras sinterizadas com pó de aço inoxidável 316L puro. No entanto, para as demais amostras foi identificada a formação de uma segunda fase, com variação de seu volume proporcional à adição de B_4C .

Assim, a Figura 30a Elétrons secundários (SE) e Figura 30b Elétrons retroespalhados (BSE), apresenta a amostra B15/1100 (1% de B_4C sinterizada pelo tempo de 15 minutos e temperatura de $1100^{\circ}C$). Nessa amostra, já é possível perceber a precipitação de uma segunda fase originada a partir da adição de carbeto. Essa fase é identificada pela formação de uma segunda fase pela diferença de relevo (SE) na Figura 32a e composição química (BSE) pelo efeito de contraste que o diferencia da matriz austenítica (Figura 30b).

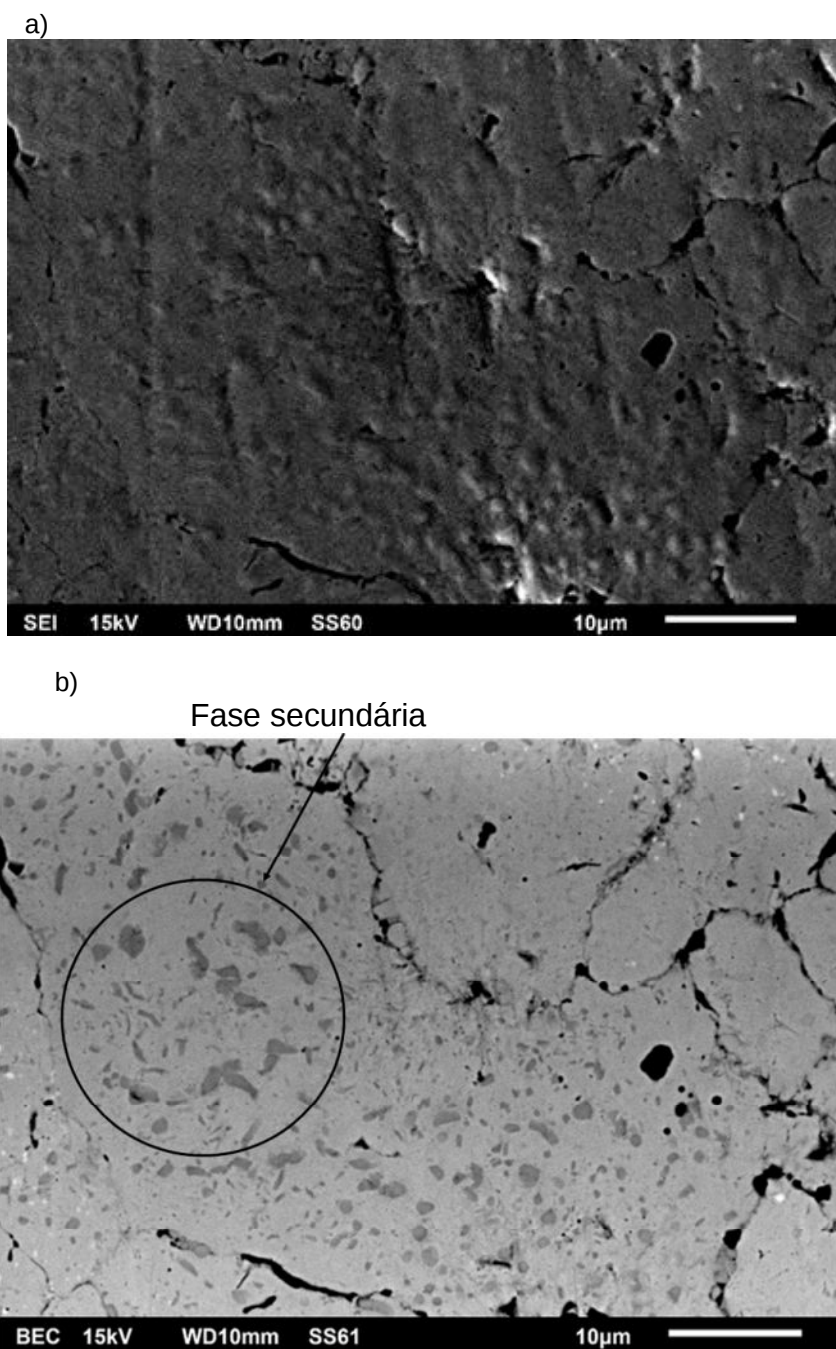
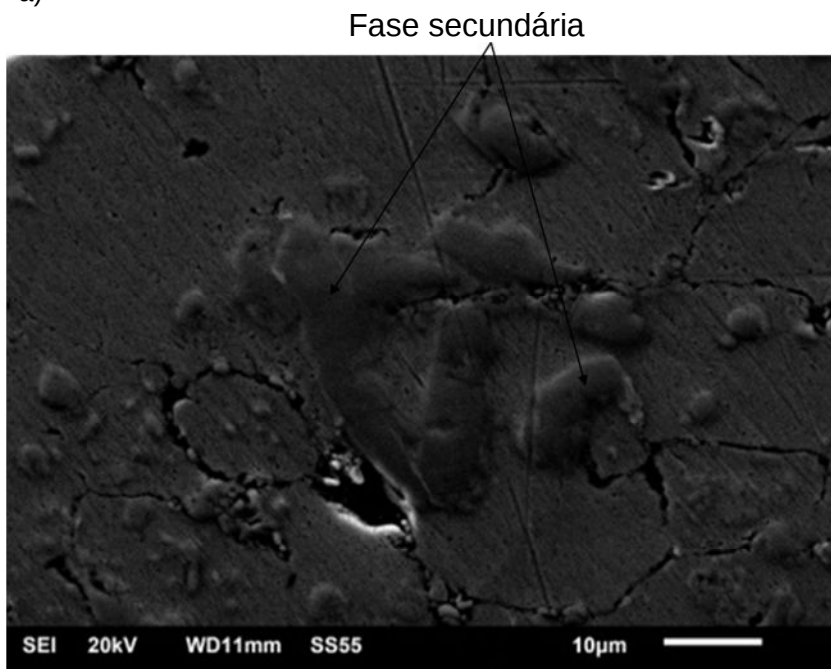


Figura 30- Micrografia da amostra B15/1100 (1% B_4C /15min/1100°C) capturada por MEV
a) Elétrons secundários (SE) b) Elétrons retroespalhados (BSE)

A amostra B15/1100 investigada por MEV se verificou mais naturalmente a formação de uma segunda fase. Porém, o volume pequeno de precipitados dificulta a visualização por (SE) sendo mais visível pela técnica de (BSE). Na Figura 31a (SE) e Figura 31b (BSE) é possível visualizar a amostra C15/1100(2% de B_4C sinterizada pelo tempo de 15 minutos e temperatura de $1100^{\circ}C$).

a)



b)

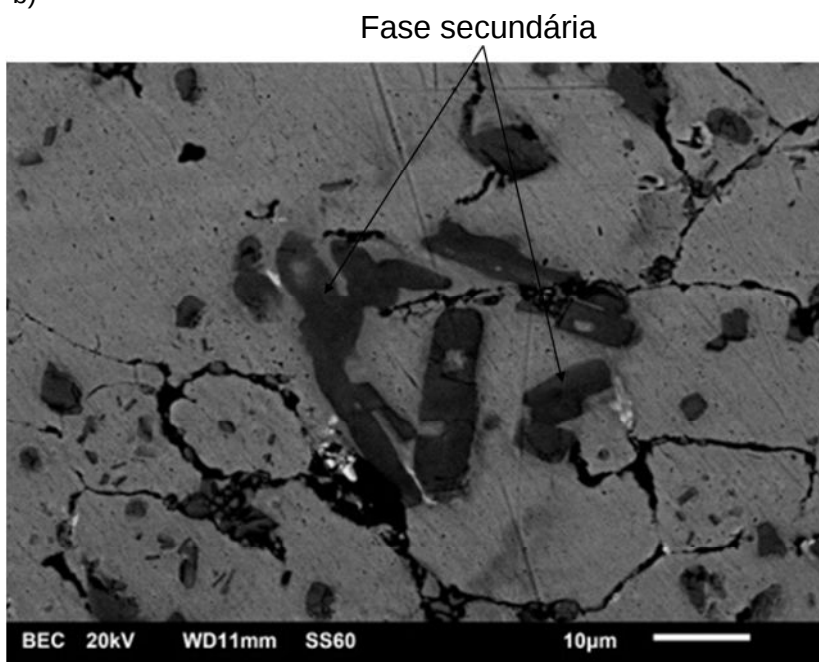


Figura 31- Micrografia da amostra C15/1100 (2% B_4C /15min/1100°C) capturada por MEV
a) Elétrons secundários (SE) b) Elétrons retroespalhados (BSE)

Na amostra C15/1100 se verifica a formação de uma segunda fase com volume mais acentuado ao apresentado pela amostra B15/1100, já comentado nas discussões de resultados de microscopia óptica, que ocorre pelo aumento em massa de B_4C adicionado a liga austenítica. A Figura 32 mostra a amostra C60/1100 (2% de B_4C sinterizada pelo tempo de 60 minutos e temperatura de $1100^{\circ}C$).

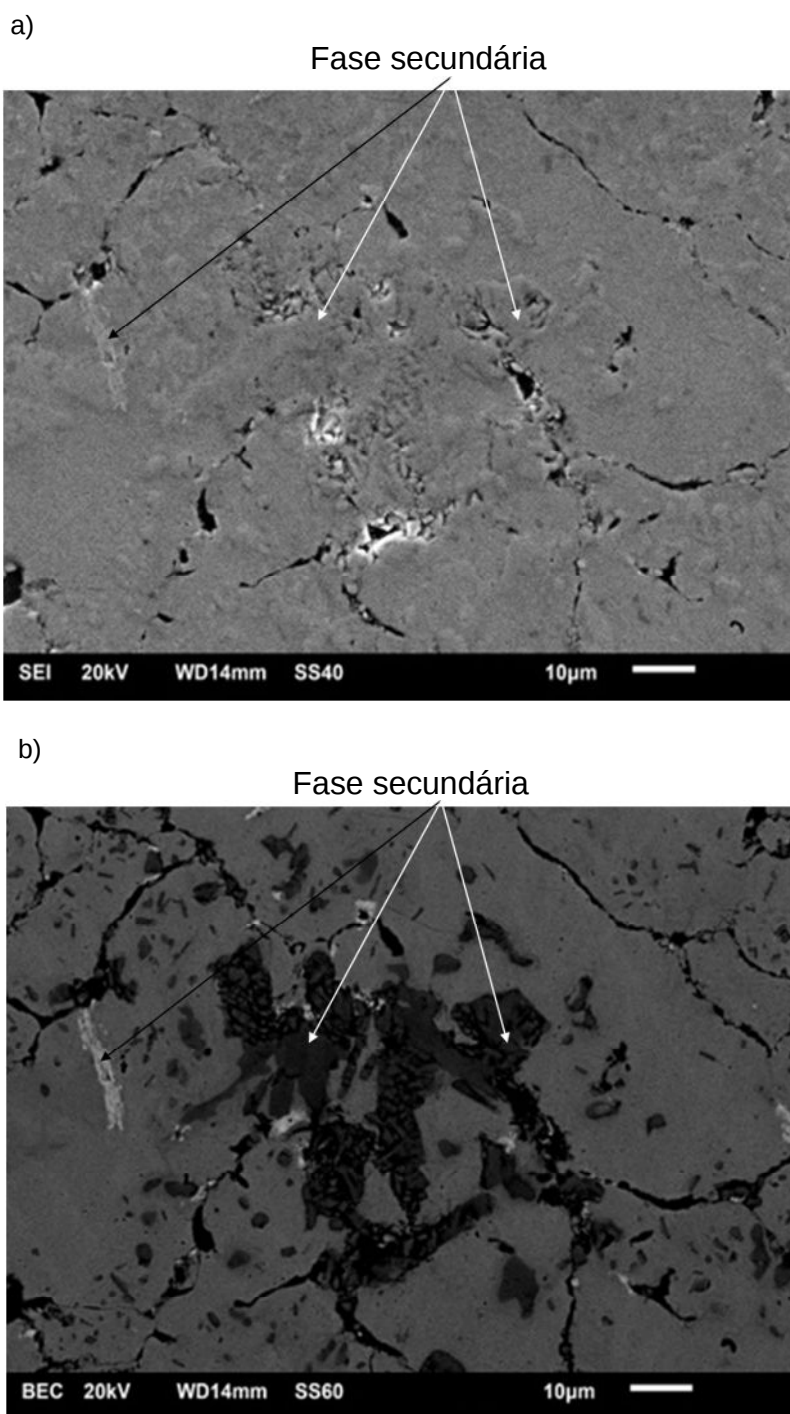


Figura 32- Microestrutura da amostra C60/1100 (2% B_4C /15min/1100°C) capturada por MEV
a) Elétrons secundários (SE) b) Elétrons retroespalhados (BSE)

A amostra C60/1100 apresenta volume maior de precipitados comparados a amostra C15/1100, que apesar de mantida a isoterma de 1100°C, foi mantida por um tempo maior no forno (passando de 15 minutos para 60 minutos). Na Figura 33a (SE) e Figura 33b (BSE) é possível visualizar a amostra D15/1100 (3% de B₄C sinterizada pelo tempo de 15 minutos e temperatura de 1100°C).

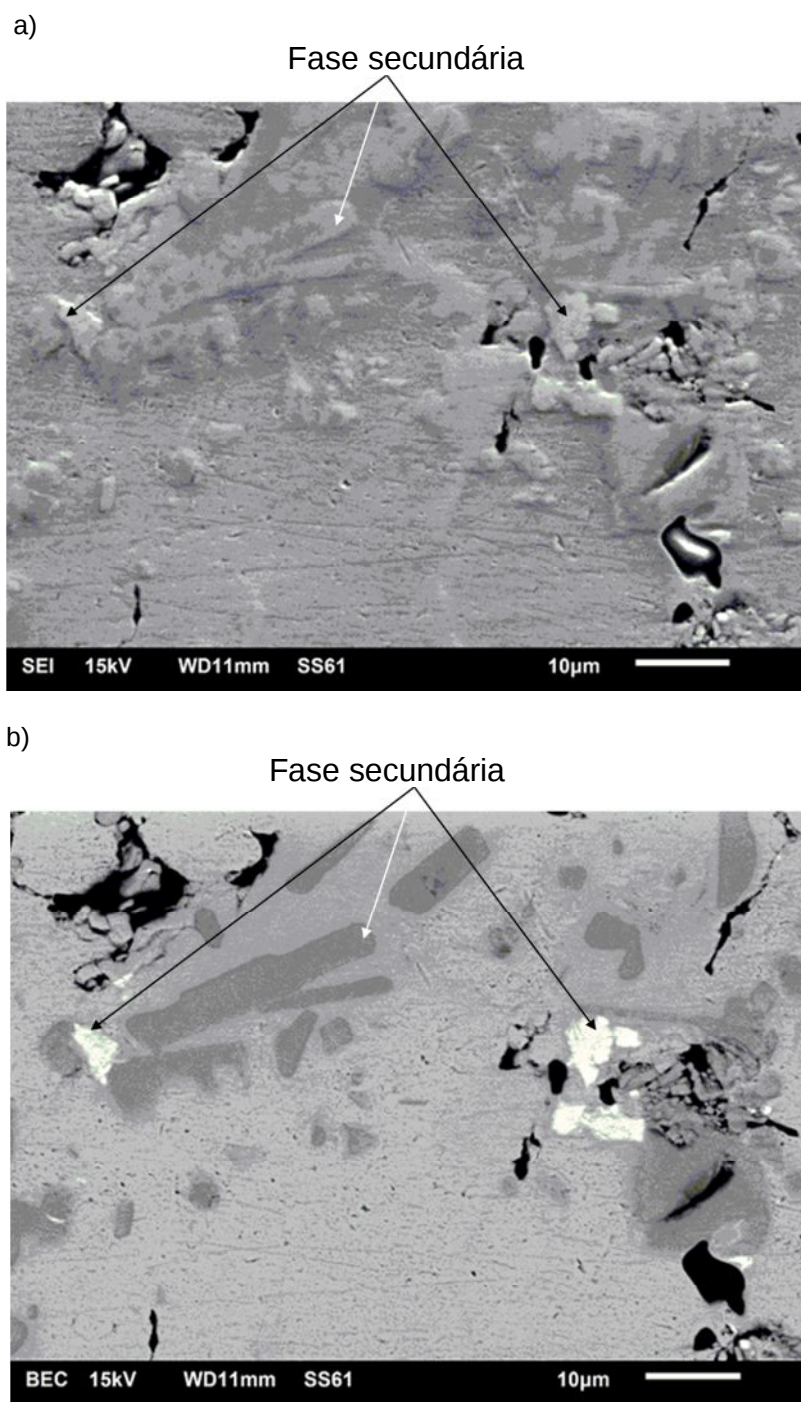


Figura 33- Microestrutura da amostra D15/1100 (3%B₄C /15min/1100°C) capturada por MEV
a) Elétrons secundários (SE) b) Elétrons retroespalhados (BSE)

Nesta amostra foi possível confirmar que, ao aumentar o percentual de carbetto adicionado à liga, ocorre a precipitação duas fases distintas (uma em tom mais escuro e outra em tom mais claro). A caracterização por EDS-Pontual destas fases na amostra D15/1100 indicou elevado teor de cromo na fase de tom mais escuro e elevado teores de molibdênio na fase de tom mais claro, e a matriz austenítica além da base formada por ferro, apresentou elevado percentual níquel. Para um melhor entendimento das fases presentes no material desenvolvido, foi realizado análise pela técnica de EDS em linha, que verificou a composição química por um dado percurso traçado por um percurso representado por uma linha (vetor). Na Figura 34 é possível visualizar a micrografia por MEV-EDS da amostra B15/1100.

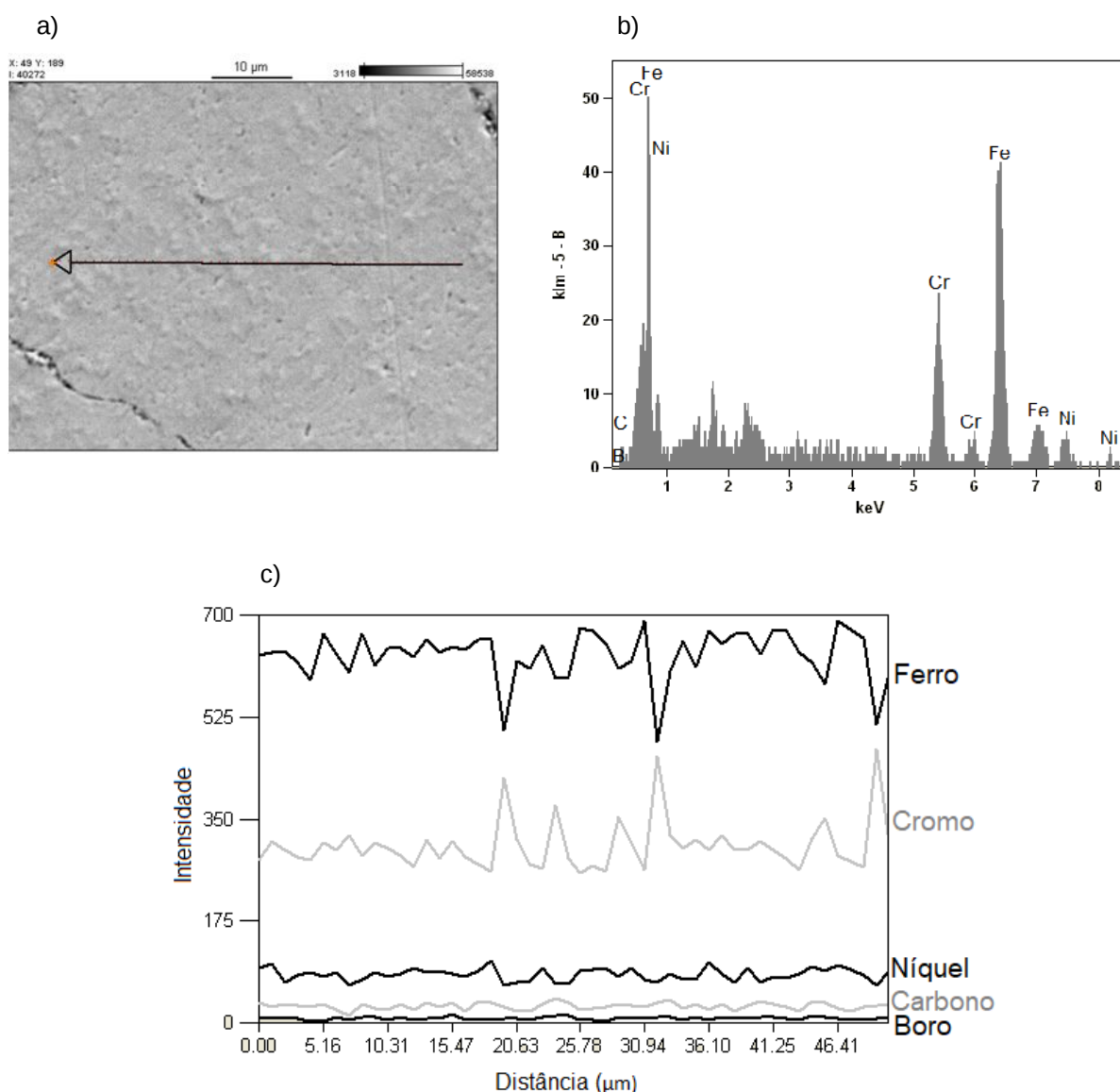


Figura 34- Caracterização qualitativa dos elementos presentes na região de precipitado da amostra B15/1100 por MEV b) Espectro geral gerado por EDS MEV-EDS em linha c) MEV-EDS em linha

Com um percentual de 1% de carbeto de boro, a amostra B15/1100 formou um pequeno volume de uma segunda fase que não foi possível identificar com EDS em linha, caracterizando majoritariamente uma matriz austenítica. A Figura 35 apresenta a micrografia e análise química da amostra C60/1100 com 2% B₄C sinterizada com uma isoterma de 1100°C durante 60min.

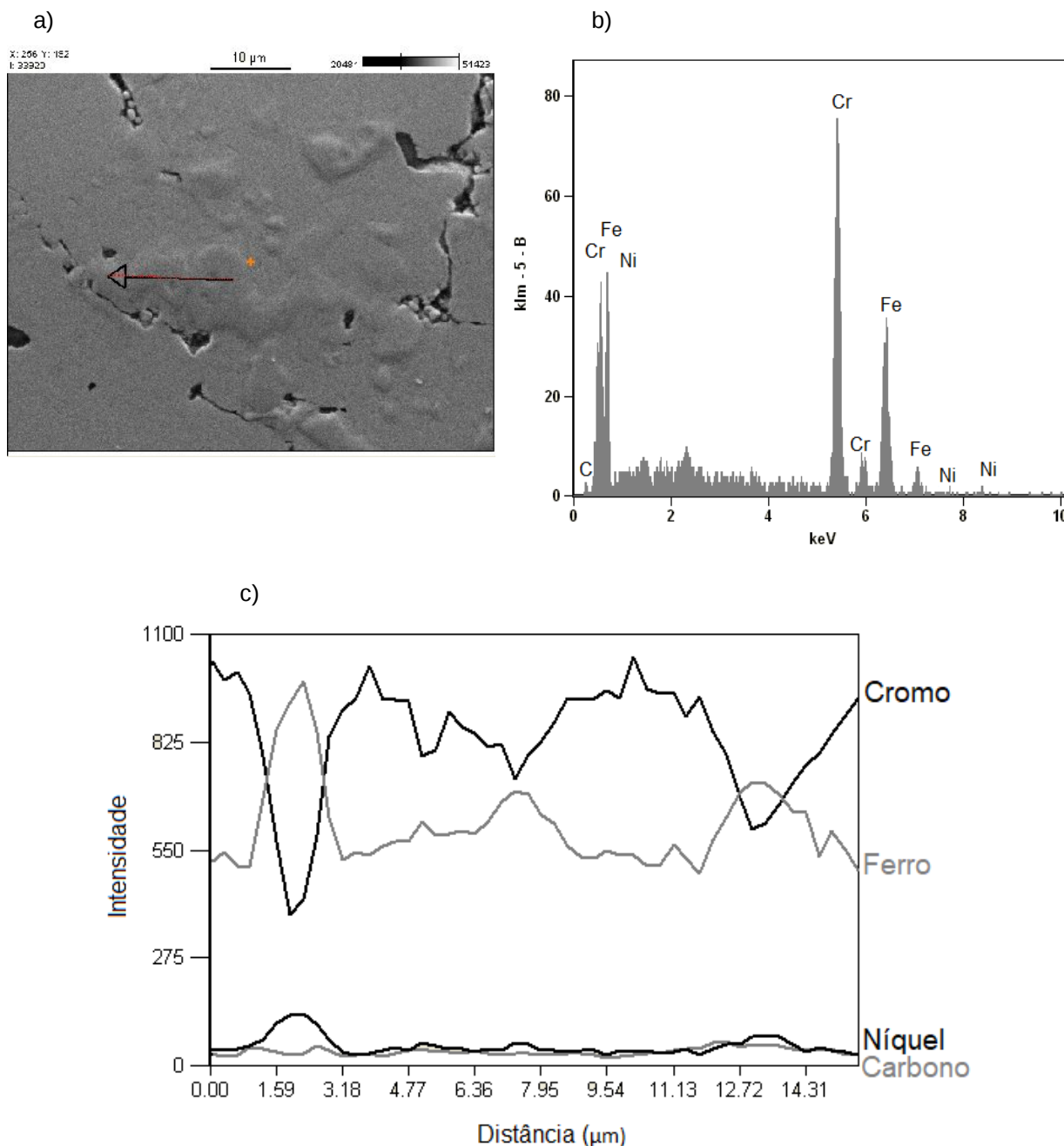


Figura 35- Caracterização qualitativa dos elementos presentes na região de precipitado da amostra C60/1100 por MEV b) Espectro geral gerado por EDS MEV-EDS em linha c) MEV-EDS em linha

A partir da análise química desta amostra C6 foi possível verificar que os precipitados de tom escuro são ricos em cromo, tendo o ferro e níquel dispersos na

matriz. Isso se evidencia quando ocorre um pico no teor de ferro e níquel e uma queda no teor de cromo na região entre 1,59 μm e 3,15 μm e também próximo a 13 μm do vetor gerada pelo EDS, esse pico nada mais é do que um uma região com poros, onde não ocorreu a formação do precipitado. Na Figura 38 é possível visualizar a micrografia e a análise química na amostra D15/1100.

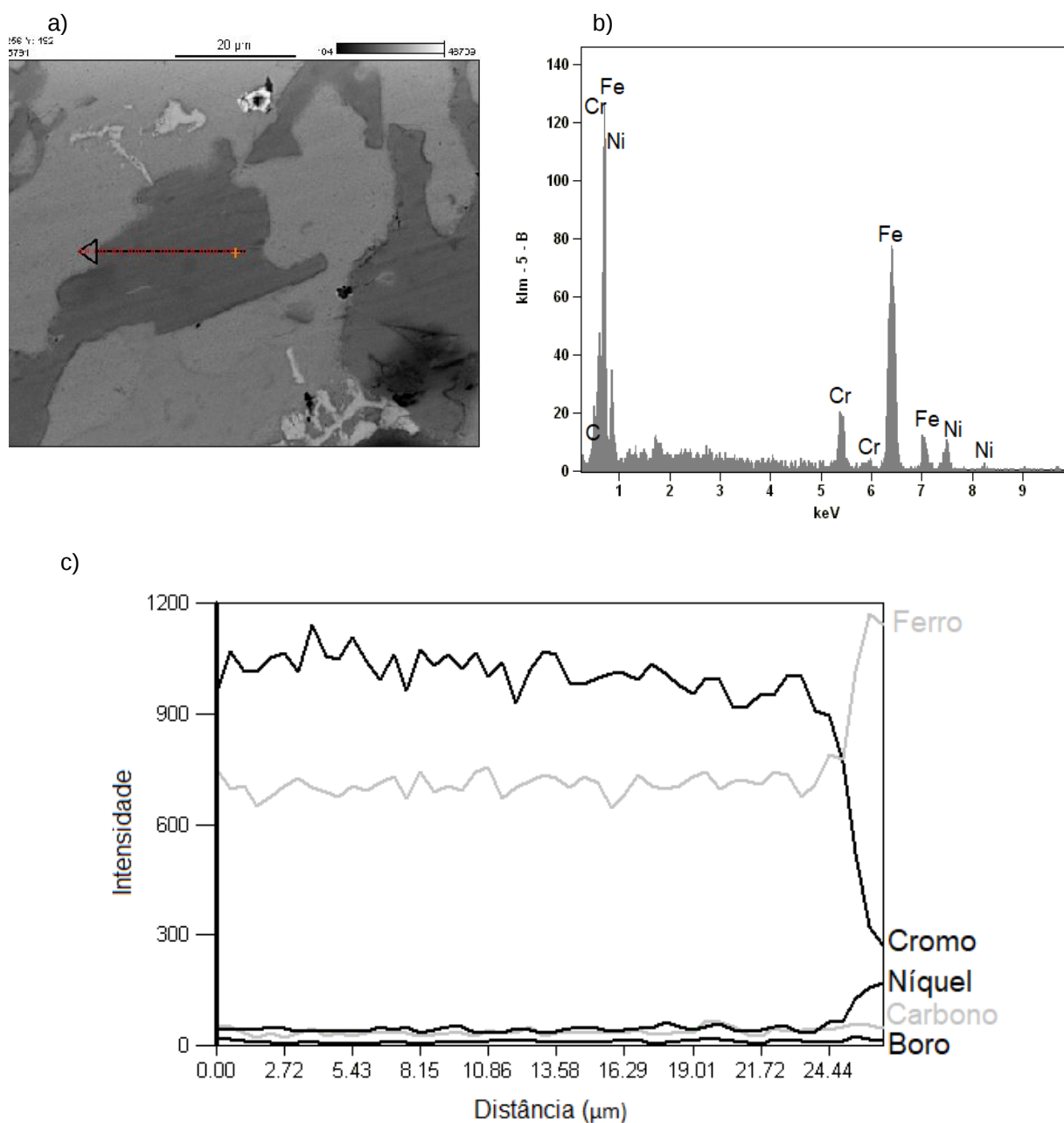


Figura 36- Caracterização qualitativa dos elementos presentes na região de precipitado da amostra D15/1100 por MEV b) Espectro geral gerado por EDS MEV-EDS em linha c) MEV-EDS em linha

Com a análise por MEV-EDS da Amostra D15/1100 se confirma que a fase secundária de tom escuro é rica em cromo com a matriz sendo formada por ferro e níquel. Isso se evidencia com a inversão de intensidade entre o teor de ferro e cromo após a distância de 24,44 μm da origem do vetor (linha EDS), onde ao se visualizar a micrografia constata-se que a partir dessa distância, a extremidade do vetor localiza-se na matriz do aço inoxidável austenítico. Análises de difração de raios X foram realizadas para complementar a análise de fases formadas nos sinterizados. A Figura 37 exibe o difratograma da amostra D15/1100.

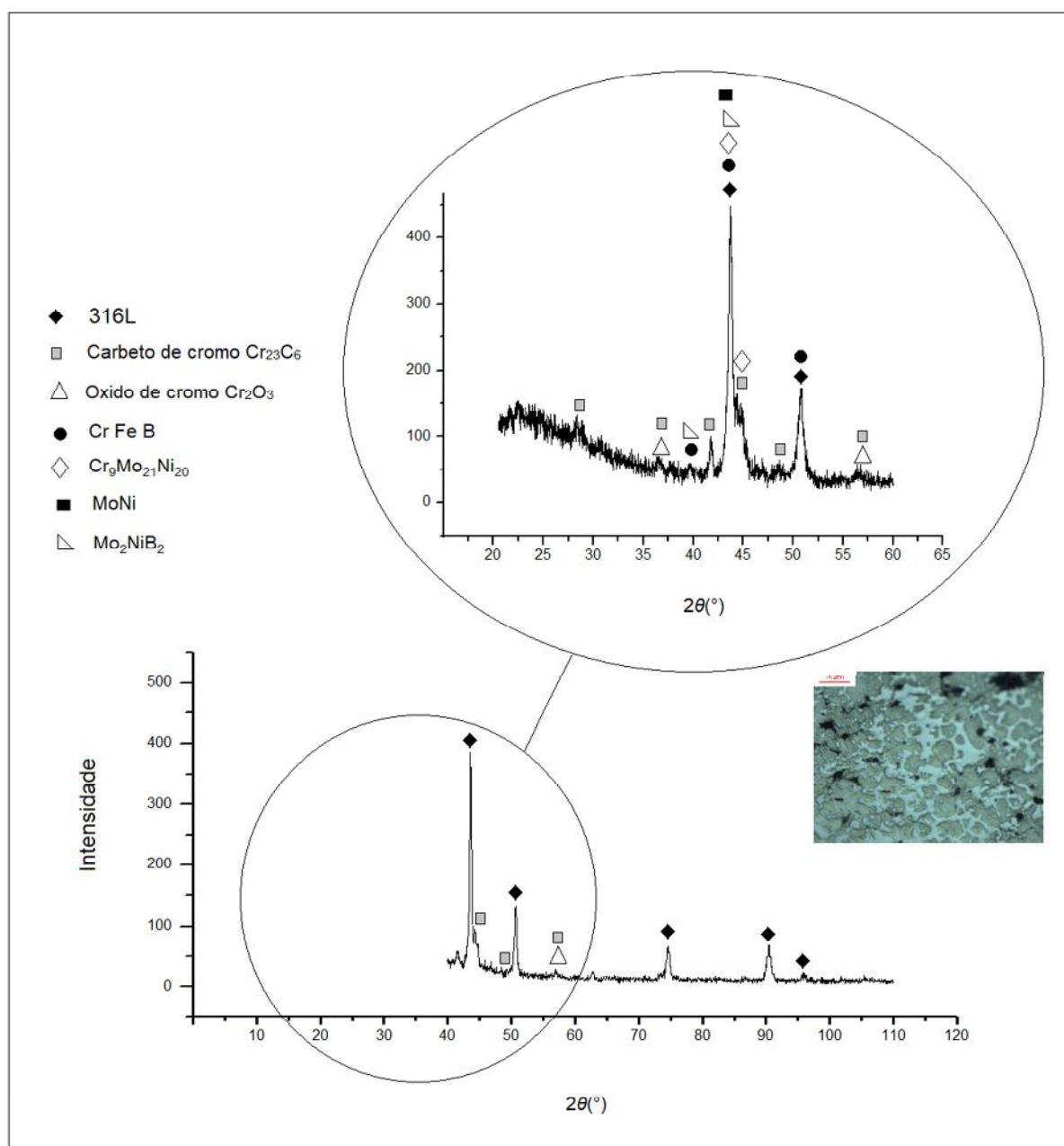


Figura 37- Análise de difração de raios X da amostra D15/1100

A análise do difratograma para a amostra D15/1100 apresentou os já esperados padrões de difração em $2\theta(^{\circ})$ 43,58; 50,79; 74,59; 90,69 e 95,96 para o aço inoxidável 316L de ficha JCPDS (033-0397).

No entanto, a adição de B_4C ocasionou a “formação máxima de difração”, similar às encontradas para a matriz de aço austenítico, uma avaliação detalhada destas bandas nos levam a interpretar que fases como $Cr_{23}C_6$, Cr_2O_3 , $CrFeB$, $Cr_9Mo_{21}Ni_{20}$, $MoNi$ e Mo_2NiB_2 também podem estar presente em amostras com adição de carbeto de boro.

Os seus planos de difração apresentaram reflexões que coincidem aos planos de reflexão do aço austenítico, o que dificultou a caracterização das fases por esta técnica. Porém, a partir das análises em EDS somadas à análise em DRX, pode-se concluir que fases a base de Cr e Mo estão presentes nos precipitados formados na matriz, sendo que a fase composta por Cr se encontra em maior quantidade (precipitados em tom mais escuro).

O “Apêndice E” mostra análises de difração de raios X de amostras sinterizadas a $1100^{\circ}C$ durante 60 minutos.

6.5 Avaliação das propriedades mecânicas

Para a realização do ensaio de microdureza Vickers foram aplicadas cargas de 300 gramas ($HV_{0,3}$) e os resultados obtidos associados as diagonais formadas no teste de indentação.

A análise foi dada pela divisão de duas áreas distintas, onde foram realizadas a indentação, são elas: na matriz de ferro e na segunda fase, caracterizados pela diferença de relevo. Na tabela 12 podem ser visualizados os valores médios de microdureza por amostra (ISO 4498, 2005).

Tabela 11- Valores de microdureza vickers HV_{0,3}

Grupo	Amostra / parâmetro de processamento	Microdureza na matriz	Microdureza fase secundária	Microdureza máxima
A (316L puro)	A15/1000	92 ± 5	-	101,8 (matriz austenítica)
	A15/1050	93,8 ± 7	-	
	A15/1100	99,2 ± 3	-	
	A60/1000	99,4 ± 6	-	
	A60/1050	100,2 ± 7	-	
	A60/1100	101,8 ± 5	-	
B (1%B ₄ C)	B15/1000	103,6 ± 18	104,2 ± 20	141,60 (precipitados)
	B15/1050	104,8 ± 13	106,4 ± 39	
	B15/1100	102,6 ± 23	107,6 ± 27	
	B60/1000	105,2 ± 11	111,6 ± 19	
	B60/1050	105,8 ± 30	111,4 ± 14	
	B60/1100	108 ± 11	141,6 ± 33	
C (2%B ₄ C)	C15/1000	103 ± 9	110,2 ± 11	239,40 (precipitados)
	C15/1050	105,6 ± 19	124,8 ± 43	
	C15/1100	117,6 ± 24	170,8 ± 64	
	C60/1000	114,8 ± 8	135 ± 17	
	C60/1050	127,4 ± 23	147,2 ± 26	
	C60/1100	128,8 ± 16	239,4 ± 94	
D (3%B ₄ C)	D15/1000	129,2 ± 20	163,4 ± 27	406,43 (precipitados)
	D15/1050	139 ± 12	191 ± 27	
	D15/1100	197 ± 18	406,4 ± 52	
	D60/1000	109,8 ± 12	141,8 ± 35	
	D60/1050	115,4 ± 7	152 ± 26	
	D60/1100	137 ± 17	196,2 ± 87	

Verificou-se uma relação entre variação de parâmetros, como: adição do carbeto, tempo e temperatura para elevação de dureza na liga austenítica. A Figura 38 exibe os valores médios de microdurezas das vinte e quatro amostras expostas na Tabela 11. Nesta figura estão diferenciadas as medidas realizadas na matriz de aço e nas fases secundárias formadas pela reação do carbeto de boro com a matriz austenítica.

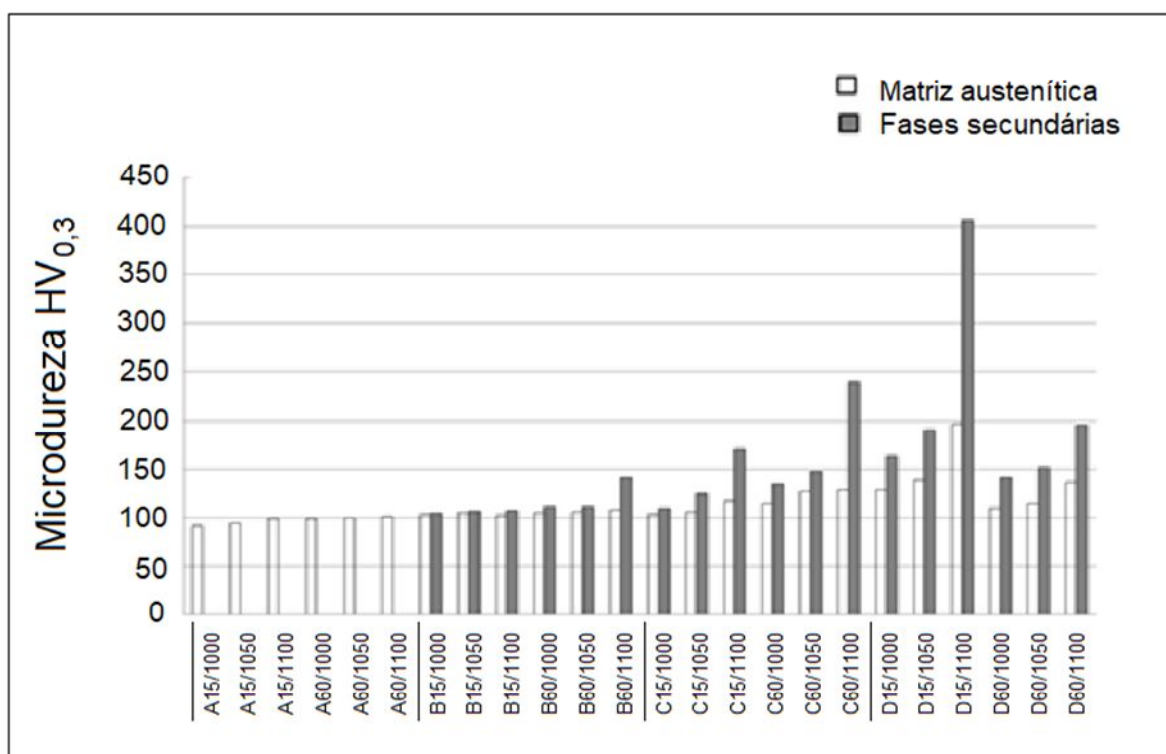


Figura 38- Microdureza média das amostras

Avaliando os valores medidos somente na matriz, visualiza-se que para temperaturas de 1100°C e tempo de 60 minutos, obtiveram-se bons resultados de dureza para adições de até 2% de carbeto de boro. Para adição de 3% em massa do pó cerâmico, o tempo de 15 minutos e isoterma de 1100°C revelou a maior dureza tanto na análise da microdureza da matriz de aço quanto na análise de fases secundárias.

Para os precipitados de fase secundária se alcançou valores próximos de 406HV, quatro vezes o valor do liga austenítica pura sinterizada sob as mesmas condições. Estes valores comprovam que as fases secundárias formadas pela adição de carbeto de boro, eleva a dureza do material. Porém, para o tempo de 60 minutos com 3% de B₄C e isoterma de 1100°C a amostra apresentou uma elevada porosidade (visualizada por microscopia óptica na Figura 24), o que comprometeu a dureza do compactado, comparando-se à amostra D15/1100 que permaneceu por ¼ de seu tempo no forno. A Figura 39 apresenta a micrografia da amostra D15/1100, onde se pode visualizar, uma impressão formada pela ação do indentador do microdurometro, cujas diagonais de L=42,89µm e L=39,36µm foram medidas em sua maioria sobre a fase precipitada, verificando uma dureza na área examinada de 330HV.

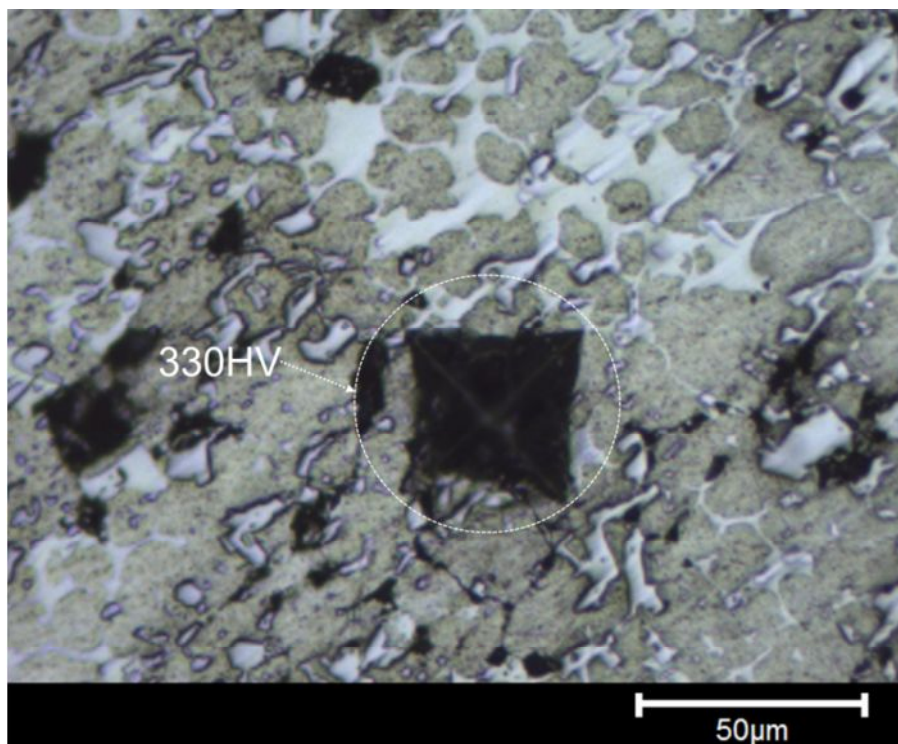


Figura 39- Micrografia da Amostra D15/1100 com captura de microindentação

Nota-se na Figura 39 que o losango apresenta uma pequena distorção em seus lados, devido à impressão causada pelo indentador ter sido efetuada em uma região dividida entre precipitados de uma segunda fase e a matriz austenítica. Devido à variação nos valores de microdureza ocasionadas pela presença de fases secundárias e também ao fato de que o material desenvolvido passou a ter mais de uma fase secundária, foi necessária a realização de ensaios de dureza, para uma captura de região de impressão mais ampla, que indicasse um valor de dureza média, considerando todas as fases presentes no material. Para o ensaio de dureza, foi adotado o ensaio de dureza Rockwell A.

O ensaio de dureza HRA é indicado para amostras de carbeto cementados, aço fino e aços endurecidos de baixa camada de endurecimento. Durante a realização do ensaio de dureza HRA observou-se que a distância era no mínimo quatro vezes ao diâmetro da impressão entre os centros de cada impressão. E foi assegurado que a superfície do corpo-de-prova (mistura) a ser penetrada estivesse em um plano normal ao eixo do penetrador e à linha de ação da força de penetração, evitando assim, o deslocamento do corpo-de-prova sobre a base.

O ensaio de dureza foi realizado para amostras com maiores valores de microdureza HV que foram as sinterizadas a 1100°C, o resultado do ensaio é apresentado na Tabela 13.

Tabela 12- Valores de dureza HRA	
Amostra / parâmetro de processamento	Dureza Rockwell HRA
A60/1100 (inox puro/60min/1100°C)	29,6 ± 2,1
B60/1100 (1%B ₄ C/ /60min/1100°C)	31,0 ± 5,8
C15/1100 (2%B ₄ C/15min/1100°C)	39,7 ± 6,1
C60/1100 (2%B ₄ C/60min/1100°C)	43,2 ± 3,5
D15/1100 (3%B ₄ C/15min/1100°C)	54,0 ± 2,7
D60/1100 (3%B ₄ C/60min/1100°C)	39,2 ± 5,1

O ensaio de dureza comprovou os resultados apresentados no ensaio de microdureza, com a amostra D15/1100 obtendo aproximadamente o dobro a dureza apresentada pelo sinterizado com o pó de aço inoxidável puro.

6.6 Considerações finais

Amostras produzidas com pó de aço inoxidável puro (Grupo A) apresentaram uma elevada densificação e uma baixa relaxação elástica.

As misturas com 1% de B₄C (Grupo B) apresentaram uma densificação menor às obtidas pelos sinterizados com pó austenítico puro, causando um acréscimo na relaxação elástica. Os níveis de porosidade foram superiores aos obtidos pela liga austenítica, porém, a presença mesmo que pequenas de carbeto disperso na matriz austenítica, proporcionou valores de dureza ligeiramente superiores ao grupo A.

O Grupo C (com adição de 2% de B₄C) apresentou uma considerável queda de compressibilidade em relação aos anteriores (Grupo A e Grupo B). Neste grupo se formou um volume maior de uma segunda fase que elevou à dureza das amostras, em particular, as amostras sinterizadas por tempos maiores (60 minutos). Neste caso, as fases precipitadas foram atribuídas, também, a reação do carbeto de boro com o cromo, com formação de precipitados a base de Cromo.

Por fim, amostras sinterizadas com adição de 3% de B_4C (Grupo D) delimitaram o campo de atuação da pesquisa. Para esse grupo, a formação de fases secundárias na matriz do aço inoxidável foi maior para tempos menores (15 minutos). Para tempos de 60 minutos se verificou uma elevação da porosidade e diminuição no volume de fases secundárias comprometendo a dureza (HRA) e diminuindo também a microdureza (HV). Nestas amostras se atribuiu os precipitados à formação de fases a base de Cr, com um pequeno percentual de precipitados a base de Mo em seu entorno.

Como consideração final aos resultados obtidos no presente trabalho, o objetivo de otimizar o processo de sinterização por micro-ondas para reforço da liga austenítica, foi atingido em todas as amostras com a inclusão de B_4C , porém foi a amostra D15/1100, que obteve os melhores índices de dureza e com menor porosidade dentre os grupos com adição do carbetto. Para essa amostra, se observou uma grande formação volumétrica de uma segunda fase (precipitados), o que lhe conferiu uma microdureza 406HV (aproximadamente quatro vezes maior ao da liga austenítica pura) e uma dureza de 54HRA (quase que dobrando a dureza da liga sem o aditivo de carbetto de boro).

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

- Amostras sinterizadas com adição de 1%, 2% e 3% B_4C em isoterma de 1295°C e adição de 4%, 5% e 7% de B_4C com temperaturas de 1100°C e 1295°C, apresentaram uma elevada perda de massa (volatilização), derivada da reação do carbetto com a matriz austenítica e/ou pelo efeito da temperatura.
- A densidade a verde diminui com a adição de B_4C , em relação ao pó da liga austenítica. Para adição de até 3% em massa de B_4C , a redução foi próxima a 14% do valor obtido para o aço 316L puro.
- A variação de volume após a extração da matriz (relaxação elástica) aumenta para teores crescentes de B_4C nas misturas. Uma variação de 45% foi observada entre o grupo A e grupo D, provocado pela adição de 3% em massa de B_4C .
- A densidade dos sinterizados depende principalmente da adição de B_4C na liga do aço austenítico. Sinterizados sem a adição de carbetto apresentaram uma densidade relativa entre 90% e 92%. Já os sinterizados com a adição do carbetto foram verificados variações entre 82% e 88%. As maiores variações de densidade relativa foram verificadas para as amostras com 3% em massa de B_4C , causadas pelo aumento de tempo de isoterma de 15 para 60 minutos.
- A porosidade (que variou de 8% a 10%) na liga austenítica, apresentou um aumento próximo a 18% provocado pela adição de 3% B_4C . Vale ressaltar que eventuais adições de B_4C acima do percentual utilizado, a tendência é de que aumente o percentual de porosidade, em amostras sinterizadas para patamares de tempo (15 ou 60 minutos) e temperaturas variando entre 1000°C e 1100°C.

- Para amostras sinterizadas com adição de B_4C , a morfologia investigada apresentou duas fases secundárias distintas, uma fase rica em Cr que se acredita ser carbeto de cromo (fase escura) e uma fase em menor quantidade rica em Mo (fase clara). Acredita-se também que o B_4C , perde o carbono para o cromo e para a atmosfera, nas amostras sinterizadas com maior tempo e/ou temperatura.
- A adição de B_4C ocasionou a formação de intermetálicos a base de $CrFeB$, $Cr_9Mo_{21}Ni_{20}$, $MoNi$ e Mo_2NiB_2 com bandas similares as apresentadas no aço austenítico.
- As formações de precipitados de fases secundárias em volumes maiores ocorreram para o tempo de 60 minutos a $1100^\circ C$ em amostras com teores de 1% e 2% B_4C . Já para amostras com 3% B_4C , a formação de uma segunda fase se mostrou mais eficiente a uma isoterma de $1100^\circ C$ para o tempo de 15 minutos e menos eficiente para o tempo de 60 minutos.
- Se comparado aos sinterizados com aço inoxidável puro, a presença de uma segunda fase elevou a microdureza em média 16%, 58% e 113% na região dos precipitados de fases secundárias; e 7%, 18 % e 41% na região da matriz (a base de ferro e níquel) para as respectivas amostras com 1%, 2% e 3% de carbeto de boro.
- A dureza HRA obteve um aumento percentual médio nos grupos de 7% (Grupo B), 36% (Grupo C) e 44% (Grupo D).

Logo, com base nos resultados apresentados, o presente trabalho busca contribuir para o campo da metalurgia do pó e desponta o estudo de aquecimento por micro-ondas como uma promissora técnica de sinterização de ligas de pós metálicos reforçados com partículas dispersas de materiais cerâmicos.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de tópicos, com o emprego de sinterização por micro-ondas:

- Investigar a liga austenítica com reforço de B_4C quanto ao comportamento à corrosão (sensitização);
- Investigar a liga austenítica com reforço de B_4C quanto resistência ao desgaste e verificar sua correlação com a dureza;
- Investigar os efeitos da adição de B_4C em outras matrizes metálicas;
- Verificar o comportamento de outros materiais de reforço para ligas metálicas produzidas por sinterização por micro-ondas;

9 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A realização da presente tese ensejou a publicação dos seguintes trabalhos científicos:

- NEVES, E.B.; OSORIO, A.G.; GONÇALVES, M.R.F.; POLLNOW, E.N. Análise comparativa entre radiação micro-ondas e aquecimento resistivo para sinterização de aço inoxidável reforçado com B₄C. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**. V.3, p.7-12, 2017.
- NEVES, E.B.; GONÇALVES, M.R.F.; OSORIO, A.G, Análise microestrutural do aço AISI 316L reforçado com B₄C sinterizado por micro-ondas. **XIX Encontro de Pós-Graduação** -(UFPEL), Pelotas, 2017.
- NEVES, E.B.; OSORIO, A.G, GONÇALVES, M.R.F.; Estudo da influência de aquecimento por micro-ondas na temperatura de sinterização de um aço inoxidável austenítico. **XVIII Encontro de Pós-Graduação**-(UFPEL), Pelotas, 2016.
- NEVES, E. B.; OSORIO, A. G; GONÇALVES, M.R.F. Dispersão de partículas de carbeto de boro em matriz de aço inoxidável misturados por diferentes rotas de moagem. **XVII Encontro de Pós-Graduação**-(UFPEL), Pelotas, 2015.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT- NBR NM 146-1. Materiais metálicos- Dureza Rockwell, **ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 1998.

AGRAWAL, D. CHENG, J. PENG, H. HURT, L. CHERIAN, K. et al. (2008). Microwave Energy Applied to Processing of High-Temperature Materials. **American Ceramic Society Bulletin**, Vol. 87, No. 3.

AGRAWAL, D. (2013). Microwave sintering of metal powders. Pennsylvania State University, USA. **Woodhead Publishing Limited**.

ALLAOUI, O. BOUAOUADJA, N. SAINDERNAN, G. (2006) Characterization of boronized layers on a XC38 steel. **Surface and Coatings Technology**. v.201. n6. p3475-3482.

ALMANGOUR, B. GRZESIAKT, D. YANG, J.M. (2016). In-situ TiC particle reinforced 316L stainless steel matrix nanocomposites: powder preparation by mechanical alloying and selective laser melting behaviour. **Solid Freeform Fabrication: Proceedings of the 26th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference Reviewed Paper**.

ANGELO, P.C. SUBRAMANIAN, R. (2009) **Powder Metallurgy: science, technology and applications**. New Delhi, India. 300p.

ASM International. Handbook. (2000). Alloy Digest Sourcebook: Stainless Steels. Materials Park: **ASM International**, 584p.

ASM International. Handbook. (2004). Metallography and Microstructures. **ASM International Materials**. Park Ohio, USA. vol9

ASM (2008). Powder Metallurgy Stainless Steels. **ASM International**.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1994). **ASTM Compilation of ASTM Standard Definitions**, 8th Ed., American Society for Testing Materials, Philadelphia.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS B 331-95. Standard Test Method for Compressibility of Metal Powders in Uniaxial Compaction, West Conshohocken, **ASTM International**. 1995 (Reapproved 2002).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2004). ASTM A240/A 240M-99. Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. Annual Book of **ASTM Standards**. V.01. e 02. ASTM International: West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2010). ASTM C20-00. Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific

gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. **ASTM International**. West Conshohocken (PA).

ASTM International. ASTM C373-88-Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. **ASTM International**. West Conshohocken: ASTM International; 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2011). ASTM E3-11. Standard guide for preparation of Metallographic Specimens. **ASTM International**. West Conshohocken. 13p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2012). ASTM E384-11^{E11}. Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. **ASTM International**. West Conshohocken. 43p.

BHATTACHARYA, M. BASAK, T. (2016). A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy** **97**. p.306-338

BOTTON, T. **Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão em Meio Ácido e em meio contendo cloreto dos aços inoxidáveis UNS S44400, UNS S30403 e UNS S31603, obtidos por laminação a quente**. 2008.[s.n.], São Paulo, 2008. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-15082008-101752/> >.

BUSS, G.A.M. DONATH, K.S. VICENTE, M.G. **Utilização de aços inoxidáveis em implantes**. BIT – Boletim Informativo de Tecnovigilância, Brasília, Número Especial, dez 2011 - ISSN 2178-440X

BRITO, F. I. G. MEDEIROS, K. F. LOURENÇO J. M. **Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó..** Holos, Ano 23, Vol. 3. 2007

CASAGRANDE. J. (2011). **Estudo das Propriedades Mecânicas da Liga Ti-Nb Sinterizada para Aplicação na Área Biomédica**. Porto Alegre: UFRGS. Disponível em < <http://hdl.handle.net/10183/37399> >

CHEN, W.; GUTMANN, B.; KAPPE, C.O. (2012). Characterization of Microwave-Induced Electric Discharge Phenomena in Metal-Solvent Mixtures. **Chemistry Open**, v1, p39–48.

CLARK, D.E. SUTTON, W.H. (1996). Microwave processing of materials, Annu. **Rev. Mater. Sci.** 26. 299-331.

CLARK, D.E. FOLZ, D.C. WEST, J.K. (2000). Processing materials with microwave energy. **Mater. Sci. Eng.** A 287.153-158.

CRANE, C.A. PANTOYA, M.L. WEEKS, B.L. SAED, M. (2014). The effects of particle size on microwave heating of metal and metal oxide powders. **Powder Technology**. 256, 113–117.

CRISTOFOLINI, I. MENAPACE, C. CAZZOLLI, M. RAO, A. PAHL, W. MOLINARI, A. *et al.* (2012). The effect of anisotropic dimensional change on the precision of steel parts produced by powder metallurgy. **Journal of Materials Processing Technology**. 212. 1513–1519.

DEDAVID, B. A. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** [recurso eletrônico]/Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DOMINICH, V. REYNAUD, S. HABER, R. A. CHHOWALLA, M. *et al.* (2011). Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. **Journal of the American Ceramic Society**. Vol. 94, No.11. 3605–3628.

DONALDSON, I.; LUK, S.; POZMIK, G; NARASIMHAN, K.S. *et al.* (2002). Processing of hybrid alloys to high densities, PM^{TEC}- **World Congress on Powder Metallurgy & Particular Material**. June 16-21, Orlando, Florida. Disponível em: <<http://www.gkn.com/>>. Acesso em 18 fev. 2014.

EMIN, D. Structure and single-phase regime in boron carbides, **phys**. 6041-55, 1988.

ERTUGRUL, O. PARK, H.S. ONEL K. & WILLERT-PORADA, M. (2015) Structure and properties of SiC and emery powder reinforced PM 316L matrix composites produced by microwave and conventional sintering, **Powder Metallurgy**, 58:1, 41-50

FURUKAVA, M. (2007). **Sinterização de aço inoxidável reforçado com partículas nanométricas dispersas de carbeto de nióbio-NbC**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. Disponível em <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12700/1/MarcianoF.pdf>>

GUAN, D. HE, X. QU, X. (2012). Fabrication of Si₃N₄ Reinforced 316L Stainless Steel Composites by Powder Injection Moulding. **Advanced Materials Research**. Vols. 535-537. pp 133-138.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2nd. ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472 p.

GOMES, U.U. **Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações**, UFRN, 1995.

GONTIJO, L.C. MACHADO, R. CASTELETTI, L.C. KURI, S.E. NASCENTE, P.A.P. *et al.* (2007). Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI 304L

e 316L nitretados a plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 3, 145-150.

GUPTA, M.; WONG, E.; LEONG, W. (2007). **Microwaves and Metals**. Hoboken; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, - **A Metalurgia do Pó, alternativa econômica com menor impacto ambiental**. Editora Metallum Eventos Técnicos, 1ª edição, São Paulo, 2009. ISBN 978-85-62404-00-9.

HAQUE, K.E. (1999). Microwave energy for mineral treatment processes- a brief review. International. **Journal of Mineral Processing** 57 (1). 1-24.

HERMAWAN, H. RAMDAM, D. DJUANSJAH, J.R.P. (2011). **Metals for Biomedical Applications**, Biomedical Engineering - From Theory to Applications, Prof. Reza Fazel (Ed.), ISBN: 978-953-307-637-9, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/biomedical-engineering-from-theory-toapplications/Metals-for-biomedical-applications>

HÖGANAS (2004). Manual de pós de ferro e aço para componentes sinterizados. **Höganäs Handbook**. 393p.

HÖGANAS (2013). Production of Sintered Components. **Höganäs Handbook for Sintered Components**.

HWANG, K. S.; HSIEH, C. H.; SHU, G. J. (2002). Comparison of mechanical properties of Fe-1.75Ni-0.5Mo-1.5Cu-0.4C steels made from PIM and press and sinter processes. **Powder Metall.** V.45, n.2, 160-166.

IERVOLINO; F. (2013). Compactação de pó metálico: De que maneira o pó pode ser conformado?. **Revista Industrial Heating**. Pag. 48. Jul-Set de 2013.

INVERNO, A. A. S. (2015) **Efeito da radiação micro-ondas na sinterização em fases sólida e líquida de pós de aço inoxidável 316L**. Universidade de Coimbra. Tese de doutorado. 2015.

KENNEDY, K. KUMARAN, S. SRINIVASA RAO, T. (2011). Microstructure and mechanical properties of microwave sintered austenitic stainless steel. **Transactions of The Indian Institute of Metals**. Vol. 64, Issues 1 & 2, February-April 2011, pp. 85-87.

KNEWITZ. F. L. (2009). **Estudo Comparativo de Amostras de NITI Produzidas por Metalurgia do Pó**. Porto Alegre: UFRGS.

KITSUNAI, H.; HOKKIRIGAWA, K.; TSUMAKI, N.; KATO, K. *et al.* (1991). Transitions of microscopic wear mechanism for Cr₂O₃ ceramic coatings during repeated sliding

79 observed in a scanning electron microscope tribosystem. **Wear**, v. 151, n.2, p. 279- 289.

LABUZA, T. MEISTER J. (1992). "An Alternate Method for Measuring the Heating Potential of Microwave Susceptor Films" (PDF). J. International Microwave Power and Electromagnetic **Energy**. 27 (4): 205–208. Retrieved 23 Sep 2011.

LARREA, M.T. PINILLA, I.G. FARINAS, J.C. (1997). **Microwave-assisted Acid Dissolution of Sintered Advanced Ceramics for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry**. Reference Section for: J. Anal. At. Spectrom., 1997, 12, 1323-1332

LEISER, K.S. CLARK, D. E. (2001). **Ceram. Trans.**, Microwaves: Theory and application in materials processing V, Eds: D. E. Clark, D. A. Lewis, **American Ceramic Society**., Westville, OH, 111. 267.

LEONELLI, C. VERONESI, P. DENTI, L. GATTO, A. LULIANO, L. *et al.* (2008). Microwave assisted sintering of green metal parts. **Journal of Materials Processing Technology**, 205. 489-496.

LI, Y. H. CHEN, R.B. QI, G.X. WANG, Z.T. DENG, Z.Y. *et al.* (2009). Powder sintering of Porous Ti-15Mo alloy from TiH₂ and Mo powders. **Journal of Alloys and Compounds**, 485. 215-218.

LOURENÇO, J.M. (2004). **Evolução microestrutural de ferro puro e ligas ferrosas sinterizadas por plasma**. Tese de doutorado. UFSC. SC. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/86784>. Acessado em nov. 2014.

MARIOTTO, S.F.F. GUIDO, V. CHO, L.Y. SOARES, C.P. CARDOSO, K.R. *et al.* (2011). **Porous stainless steel for biomedical applications**. Mat. Res. vol.14 no.2 São Carlos 2011 Epub Apr 15, 2011.

MA, J. DIEHEL, J.F. JOHNSON, E.J. MARTIN, K.R. MISKOVSKY, N.M. SMITH, C.T. WEISEL, G.J. WEISS, B.L. ZIMMERMAN, D.T. *et al.* (2007). Systematic Study of Microwave Absorption, Heating and Microstructure Evolution of Porous Copper Powder Metal Compacts. **J. Appl. Phys.**, 101, pp.074906-08.

MARTINS, M. e CASTELETTI, L. C. (2006). **Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex-Obtenção e Caracterização**. Disponível em: <<http://www.fundinox.com.br/imagens/publishing/fundicaoeservicos.pdf>> acesso em 19/03/2014

MELLO JUNIOR, M.M.B. de. (2011). **Estudo sobre o efeito dos Parâmetros do processamento dos pós e sinterizados do aço inox 316L reforçado com NbC**. Murillo de Menna Barreto de Mello Júnior.- Natal, RN, 2011.74f. Disponível em:< <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12722>> Acessado em nov. 2014.

MENÉNDEZ, J.A. ARENILLAS, A. FIDALGO, B. FERNÁNDEZ, Y. ZUBIZARRETA, L. CALVO, E.G. BERMÚDEZ, J.M. *et al.* (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. **Fuel Processing Technology** 91.1-8

MENEZES, R.R. SOUTO, P.M. KIMINAMI, R.H.G.A. et al. (2007). Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. **Journal of Materials Processing Technology** 190. 223–229.

MENEZES, R. R. SOUTO, P. M. KIMINAMI, R. H. G. A. J. et al. (2012). Microwave Fast Sintering of Ceramic Materials in Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques, **In Tech** (2012) p.3.

METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION (**MPFI Standard 42**). Standard methods for determination of density of compacted or sintered metal powder products, 1986.

METAXAS, A.C. MEREDITH, R.J. **Engineers handbook of industrial microwave heating**. London: Peter Peregrinus; 1988.

MILAN, M.T., MALUF, O., SPINELLI, D., BOSE FILHO, W.W. **Metais -uma visão objetiva**. Editora Suprema, 1º edição, 2004.

MINAY, E.J. VERONESI, P. CANNILLO, V. C. LEONELLI, A.R. et al. (2004). Boccaccini Control of pore size by metallic fibres in glass matrix composite foams produced by microwave heating. **Journal of the European Ceramic Society** 24. 3203–3208.

MISHRA, P. SETHI, G. and UPADHYAYA, A. (2006) Modeling of Microwave Heating of Particulate Metals. **Mater. Trans.** B, 37, 839–845.

MISHRA, R.R. RAJESHA, S. SHARMA, A.K. (2014). Microwave Sintering of Pure Metal Powders - A Review. **International Journal of Advanced Mechanical Engineering**. ISSN 2250-3234 Volume 4, Number 3, pp. 315-322

MOHANTY, R.M. BALASUBRAMANIAN, K. SESHADRI, S.K. (2011). Evolution of Crystallographic Structures and Phases in Micropyretically Formed Boron Rich Boron Carbide – a New Material System. **Advances in Ceramics**-Characterization, Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Healing.

MONDAL, A. AGRAWAL, D. UPADHYAYA, A. (2009). Microwave Heating of Pure Copper Powder with Varying Particle Size and Porosity. **Journal of Microwave Power & Electromagnetic Energy** ONLINE Vol. 43, No. 1.

MONDAL, A. AGRAWAL, D. UPADHYAYA, A. (2014). Microwave Sintering of Pure Metal Powders- A Review. **International Journal of Advanced Mechanical Engineering**. ISSN 2250-3234 Volume 4, Number 3, pp. 315-322

MORO, N., AURAS, A. P. (2007). **Metalurgia do Pó e o Futuro da Indústria**. Disponível em < <http://www.norbertocefetsc.pro.br.html> > Acessado em 15/12/2017

HOYOS, J. R. M. ZABOTTO, F. L. GARCIA, D. KIMINAMI, R. H. G. A. *et al.* (2013). **Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini**. *Cerâmica* 59. 360-365. Universidade Federal de S. Carlos. SP.

MURRAY, P. (2011). **Low Temperature Synthesis of Boron Carbide Using a Polymer Precursor Powder Route**. School of Metallurgy and Materials. MRes in the Science and Engineering of Materials. University of Birmingham.

NEVES, E.B. OSORIO, A. G.; GONÇALVES, M. R. F.; POLLNOW, E.N. Análise comparativa entre radiação micro-ondas e aquecimento resistivo para sinterização de aço inoxidável reforçado com B₄C. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v.3, n.1, p.7-12, abr. 2017.

NEVES, M. D. M. **Sinterização de misturas de pós de ligas de Ferro para aplicações automotivas**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. Tese de doutorado. São Paulo. 2005.

NOGUEIRA, R.A. ROSSI, G. (2013). Estudo da Viabilidade do aço Inoxidável 316L utilizado em aplicações Biomédicas. **21º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP**.

OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. (2010). Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 494, 175–189.

OLIVEIRA, L.A. **Estudo da sinterização do aço inox 316L reforçado com 3% de carbeto de tântalo-TaC**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Dissertação de Mestrado. 2008. Disponível: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12667/1/LeilianeAO.pdf>> Acesso em 12/10/2015.

OSEPCHUK, J. M. (1984). **A History of Microwave Heating Applications**. Transactions IEEE on Microwave Theory and Technique MTT-32(9): 1200-1224.

PADMAVATHI, C. UPADHYAYA, A. AGRAWAL, D. Corrosion behavior of microwave-sintered austenitic stainless steel composites. **Scripta Materialia** 57 (2007) 651–654.

PATANKAR, S. N., CHANDRASEKARAN, M., TAN, M. J.; Matrix reinforcement interaction in SiC/316L stainless steel composite, **Journal of Materials Science Letters**, v.19, 613-615, (2000).

POPESCU, I. N. VIDU, R. BRATU, V. (2015). Porous metallic biomaterials processing (review) part 1: compaction, sintering behavior, properties and medical applications. **The Scientific Bulletin of Valahia University Materials and Mechanics**. Vol. 15, No. 13

PHILIPS ANALYTICAL B.V., **X-Pert HighScore Data Base**. Koninklijke Philips Electronics N.V., 2004.

RAJESWARI, K. HAREESH, U.S. SUBASRI, R. CHAKRAVARTY, D. JOHNSON, R. *et al.* (2010). Comparative evaluation of spark plasma (SPS), microwave (MWS), two stage sintering (TSS) and conventional sintering (CRH) on the densification and micro structural evolution of fully stabilized zirconia ceramics, **Sci. Sinter.** 42, 259 e 267.

RAJKUMAR, K. ARAVINDAN, S. (2009). Microwave sintering of copper–graphite composites. **Journal of Materials Processing Technology** 209, 5601–5605.

RAJKUMAR, K. RAJAN, P. CHARLES, M.A. (2014). Microwave Heat Treatment on Aluminium 6061 Alloy-Boron Carbide Composites. **Procedia Engineering** 86, 34-41.

RAMAKRISHNAN. P. History of Powder Metallurgy. **Indian Journal of History of Science**, 18 (1): 109-114 (1983).

ROY, R. AGRAWAL, D. CHENG, J. GEDEVANISHVILI, S. (1999). Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field. **Nature** 399, 668-670.

RYBAKOV, K.I. SEMENOV, V.E. EGOROV, S.V. EREMEEV, A.G. PLOTNIKOV, I.V. and BYKOV, Y.V. (2006). "Microwave Heating of Conductive Powder Materials." **J. Appl. Phys.**, 99, 023506-09.

ROSA, R. VERONESI, P. CASAGRANDE, A. LEONELLI, C. (2016). Microwave ignition of the combustion synthesis of aluminides and field-related effects. **Journal of Alloys and Compounds** 657, 59-67.

SAHEB, N. IQBAL, Z. KHALIL, A. HAKEEM, A.S. AQUEELI, N.A. LAOUI, T. QUTUB, A.A. KIRCHNER, R. (2012). Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review. **Journal of Nanomaterials** Volume 2012 (2012), Article ID 983470, 13 pages

SALTIEL, G. DATTA, A. K. (1999). Heat and Mass Transfer in Microwave Processing. **Advances in heat Transfer**, volume 33. ISBN 0-12-020033-3.

SHACKELFORD, J.F. **Materials Science**. Pearson Practice Hall. 6^a ed. 2008.

SILVA, A.G.P., ALVES JUNIOR, C. (1998). A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica** vol.44 n.290 São Paulo.

SILVA, G. BALDISSERA, M.R. TRICHES, E.S. CARDOSO, K.R. Preparation and Characterization of Stainless Steel 316L/HA Biocomposite. **Materials Research**. 2013; 16(2): 304-309

SINGH, S. GUPTA, D. JAIN, V. & SHARMA, A. K. (2014). Microwave Processing of Materials and Applications in Manufacturing Industries: A Review. **Materials and Manufacturing Processes**. ISSN: 1042-6914 (Print) 1532-2475 (Online)

SINGH, S. GUPTA, D. JAIN, V. (2015). Recent applications of microwaves in materials joining and surface coatings. *Proc IMechE Part B: J. Engineering Manufacture*. 1–15. **IMechE**. 2015.

SIORES, E. Do REGO, D. (1995). Microwave applications in materials joining. **Journal of Materials Processing Technology** 48, 619--625

SONBER, J.K. MURTHY, T.S.R.Ch. SUBRAMANIAN, C. FOTEDAR R.K. HUBLI, R.C. SURI, A.K. (2013). Synthesis, densification and characterization of boron carbide, **Trans. Indian Ceram. Soc.** 72 (2) 100–107.

SONBER, J.K. LIMAYE, PK. MURTHY, TSR. SAIRAM, K. NAGARAJ, A. SONI, N.L. PATEL, R.J. CHAKRAVARTTY, JK. (2015). Tribological properties of boron carbide in sliding against WC ball. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 51, 110-117.

SONTEA; S.; R, LIVIU. (2002). **Introduction to Powder Metallurgy**. 8th international conference. Târgu Jiu, May 24-26.

SOUTO, P. M. MENEZES, R. R. KIMINAMI, R. H. G. A. J.(2011). **Mater. Process. Technol.** 209, 548-553.

SOUZA JUNIOR, C. M.; (2008). **Influência da Deformação e do Tratamento Térmico na Textura Cristalográfica de um Aço Inoxidável Duplex**. Tese- Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Disponível em: <http://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producaoacademica/teses/2008/34--25/file>.

SUN, J. WANG, W. YUE, Q. (2016). Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies. **Materials**, 9, 231.

SURI, A.K. SUBRAMANIAN, C. SONBER, J.K. MURTHY, T.S.R.Ch. (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: a review, **Int. Mater. Rev.** 55 (1) 4–40.

STEIN, D.F.C. Microwave processing of materials. **Committee on Microwave Processing of Materials**, 1994.

TAKEDA, T. TAMURA, K. (1970). Pressing and sintering of chrome-níckel austenitic stainless steel powders. **J.Jpn.Soc. Powder Metall, trans.** H. Brucher, 17 (2): p. 70-76.

THEVENOT, F. (1990). Boron Carbide- A Comprehensive Review. **J. Eur. Ceram. Soc.** 6, 205–225.

THOSTENSON, E.T. CHO, T.W. (1999). **Microwave processing: fundamentals and applications, Compos.** Part A 30, 1055-1071.

THÜMMLER, F. and OBERACKER, R., **Introduction to Powder Metallurgy.** Ed. University Press, Cambridge, London, 1993.

TURATTI, A. M. **Sinterização de carbeto de boro com alta resistência ao desgaste.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Física. Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais. Dissertação de mestrado. 2009. Disponível: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/18428>> Acesso em 12/10/2014.

TUROV, Y.V. KHUSID, B.M. VOROSHIN, L.G. KHINA, B.B. KOZLOVSKII, I.L. *et al.* (1991). Structure formation in sintering iron-boron carbide powder composite. **Poroshkovaya Metallurgiya**, No. 6 (342), pp. 25-31.

VERONESI, P. LEONELLI, C. PELLACANI, G. C. and BOCCACCINI, A. R. (2003). Unique microstructure of glass-metal composites obtained by microwave assisted heat-treatments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 72, 1141–1149

WAHI, A. MUHAMAD, N. SULONG, A.B. AHMAD, R.N. (2016). Effect of sintering temperature on density, hardness and strength of MIM Co30Cr6Mo Biomedical alloy. **J.jpn. Powder Metallurgy**. Vol.63,n.07. p. 434-437.

WASKO, S. D. AGGEN, G. (1998). Wrought Stainless Steels. In: ASM Handbook- Properties and Selection: Irons, steels, and high performance alloys. **ASM International**, v.1.

YANG, J.H. SONG, K.W. Y. LEE, W. KIM, J.H. KANG, K.W. KIM, K.S. JUNG, Y.H. (2004). **Journal of Nuclear Materials** 325. 210-216.

YANG, HONG-SHAN, WANG, JUN, SHEN, BAO-LUO, LIU, HAO-HUAI, GAO, SHENG-JI, HUAN, SI-JIU. *et al.* (2006). Effect of Cryogenic treatment on the matrix structure and abrasion resistance of White cast iron subjected to destabilization treatment. **Wear**, vol.261,p.1150-1154.

YONEKUBO, A. E. **Caracterização Microestrutural do aço inoxidável superduplex UNS S 32520 (UR 52 N⁺) processado por moagem de alta energia.** Ariane Emi Yonekubo, Ponta Grossa. 2010. 109f. Disponível em <<http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/1399> > Acessado em 14/08/2014.

YOSHIKAWA, N. ISHIZUKA, E. TANIGUCHI, S. (2006). Heating of Metal Particles in a Single-Mode Microwave Applicator. **Materials Transactions**, Vol. 47, No. 3 (2006) pp. 898 to 902

ZHAO, X. WANG, W. LIU, H. MAO, Y. MA, C. SONG, Z. (2014). Temperature rise and weight loss characteristics of wheat straw under microwave heating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 107, 59–66

ZANI, M.D. Experimentos dinâmicos de transformações de fase no microscópio eletrônico de varredura. **CNPEM-Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais**. Campinas, SP, 2013.

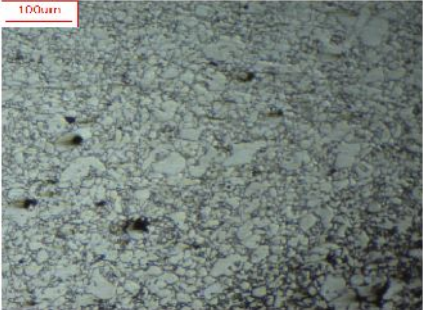
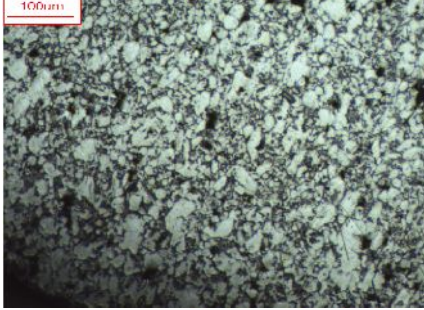
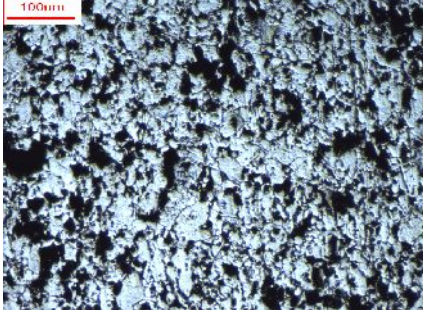
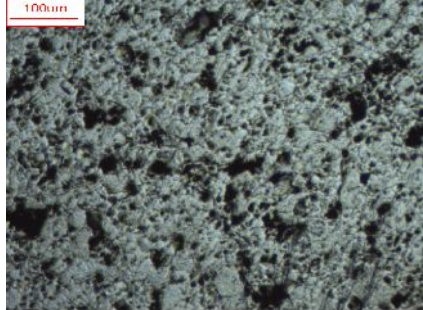
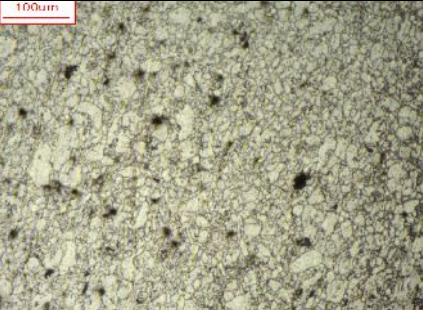
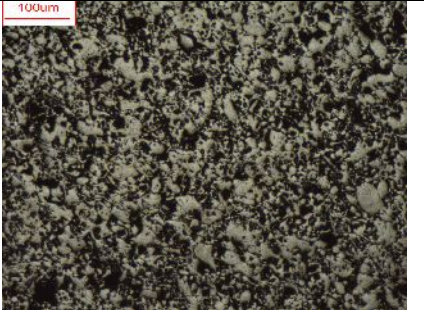
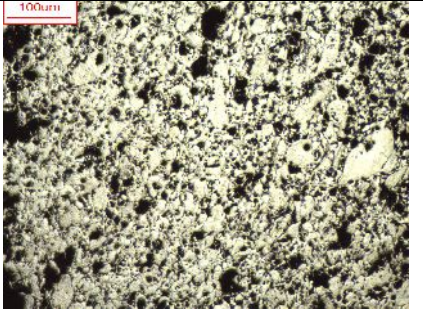
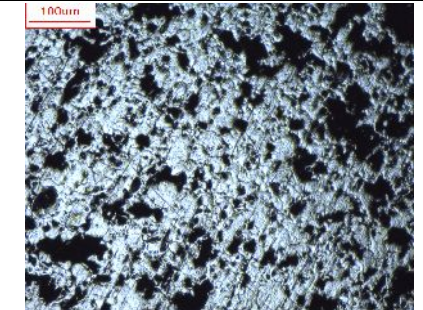
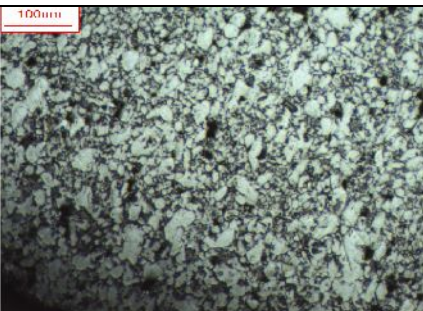
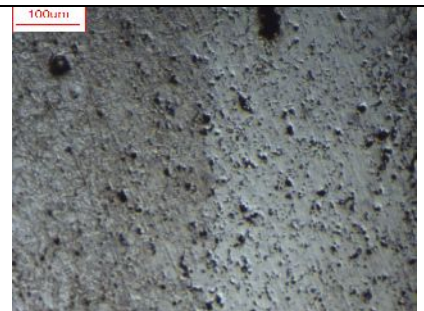
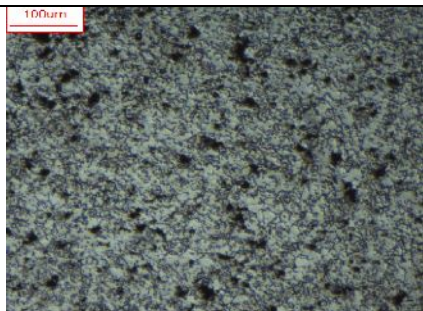
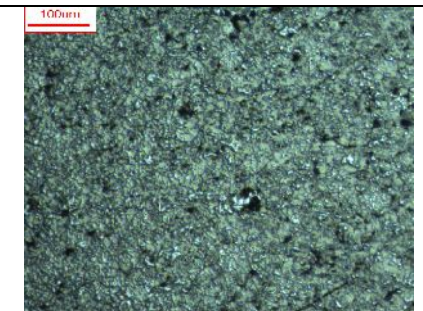
ZLOTORZYNSKI, A. (1995). The Application of Microwave Radiation to Analytical and Environmental. **Chemistry**. Vol. 25 , Iss. 1. p.43-76.

APÊNDICES

Apêndice A

Imagens dos sinterizados captadas no microscópio óptico. Aumento em função das barras de escalas nas imagens.

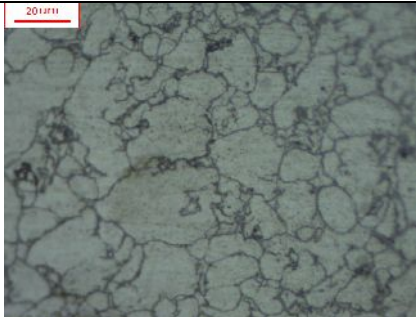
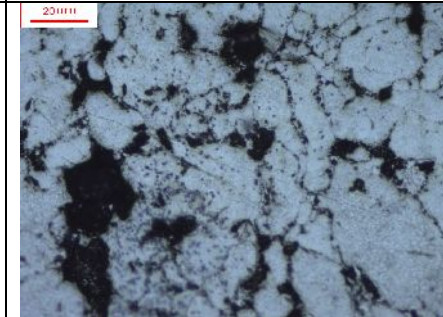
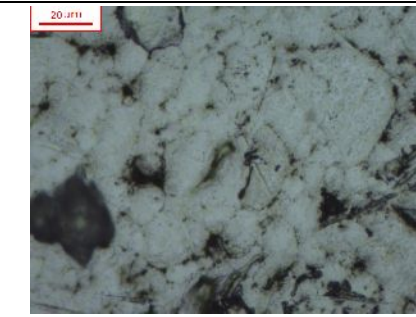
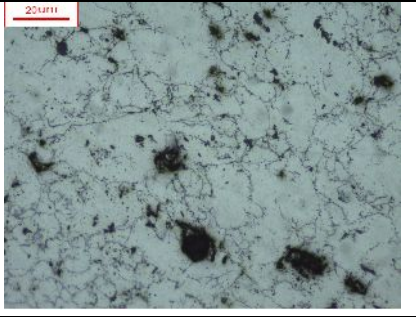
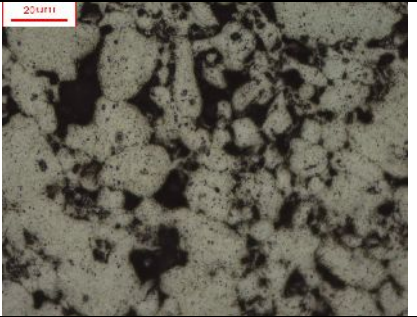
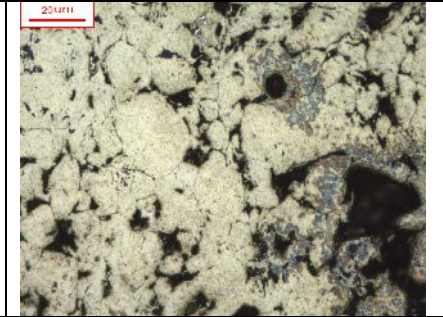
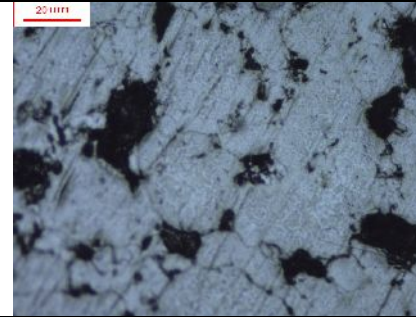
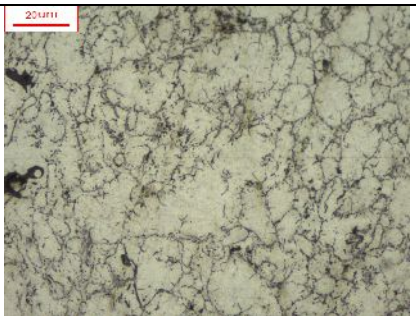
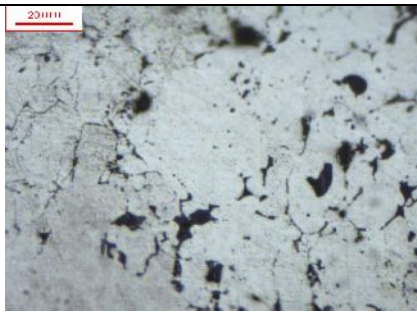
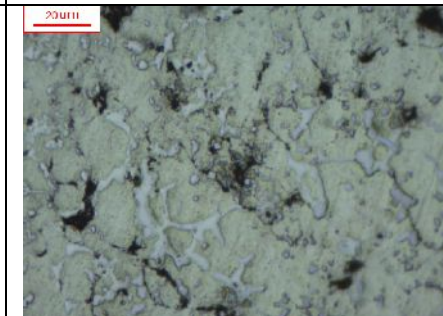
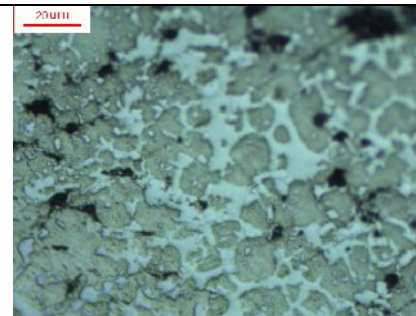
Imagens por microscopia óptica das amostras sinterizadas por 15 minutos em forno micro-ondas.

		0% B ₄ C	1% B ₄ C	2% B ₄ C	3% B ₄ C
		A 1	A 7	A 13	A 19
1000°C					
		A 2	A 8	A 14	A 20
1050°C					
		A 3	A 9	A 15	A 21
1100°C					

Apêndice B

Imagens dos sinterizados captadas no microscópio óptico. Aumento em função das barras de escalas nas imagens.

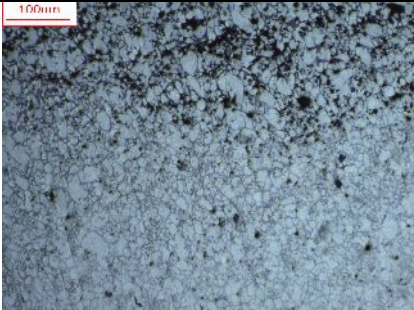
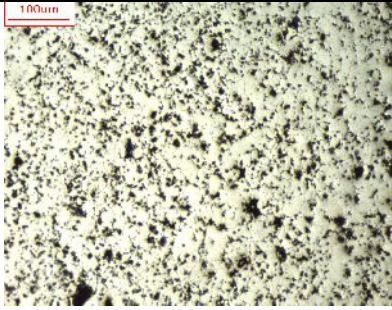
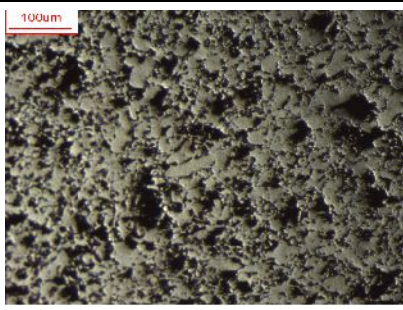
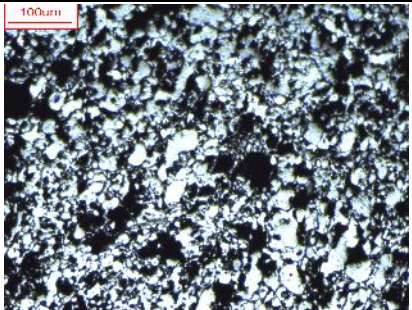
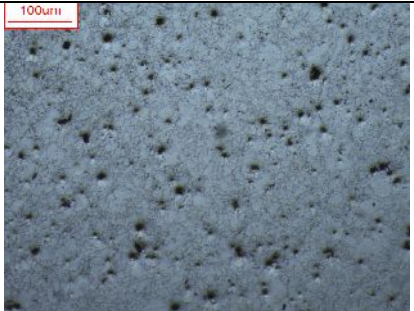
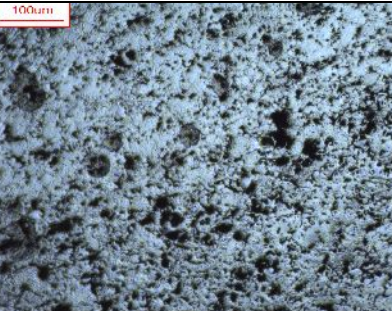
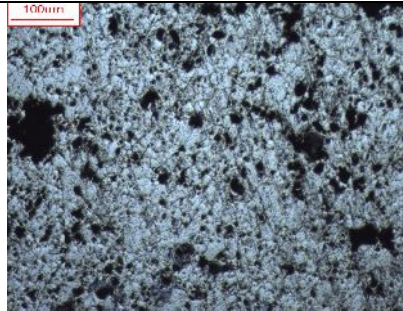
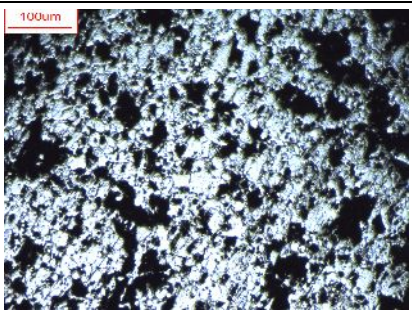
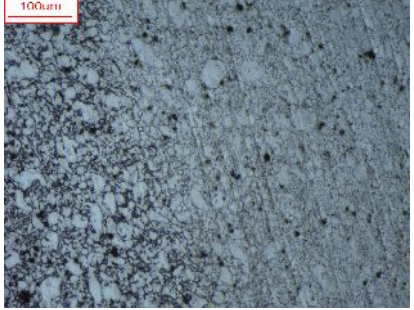
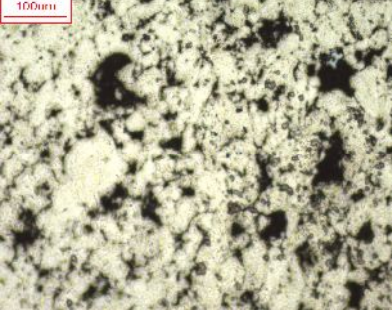
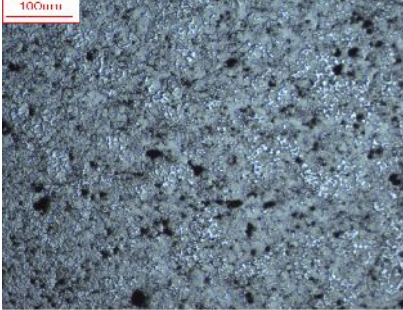
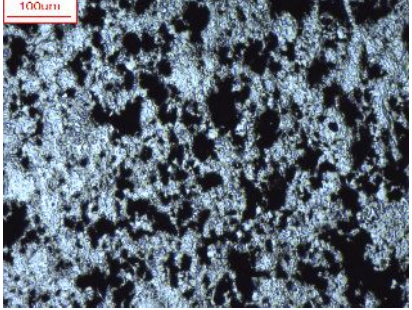
Imagens por microscopia óptica das amostras sinterizadas por 15 minutos em forno micro-ondas.

	0% B ₄ C	1% B ₄ C	2% B ₄ C	3% B ₄ C
	A 1	A 7	A 13	A 19
1000°C				
	A 2	A 8	A 14	A 20
1050°C				
	A 3	A 9	A 15	A 21
1100°C				

Apêndice C

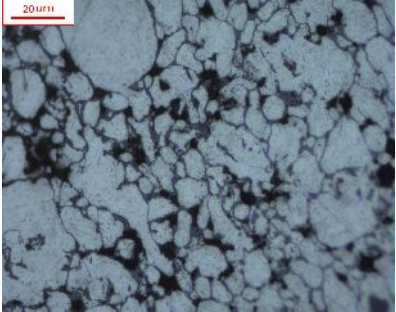
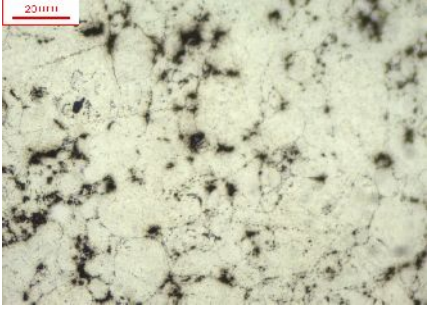
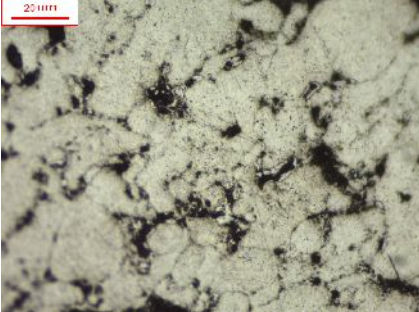
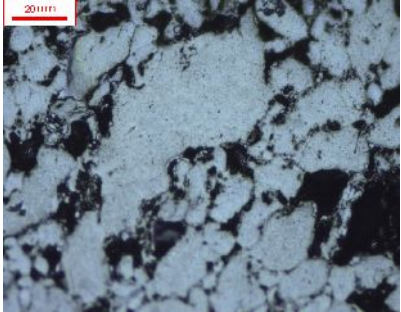
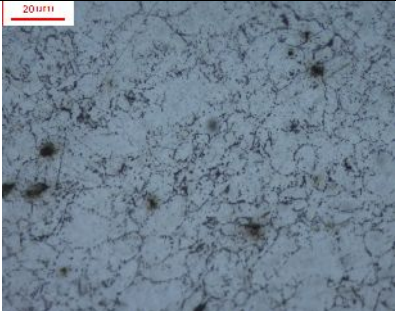
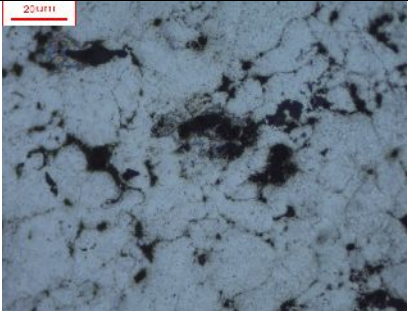
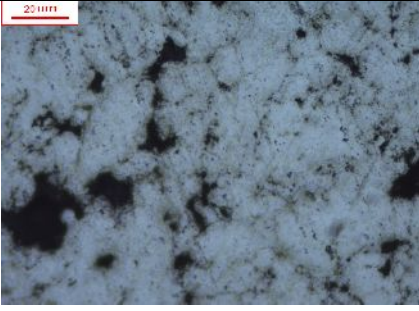
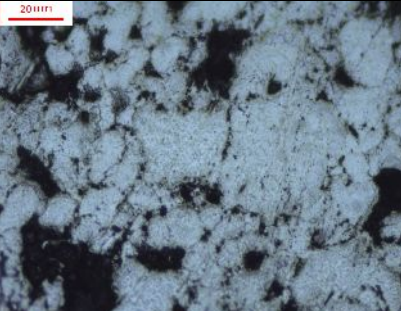
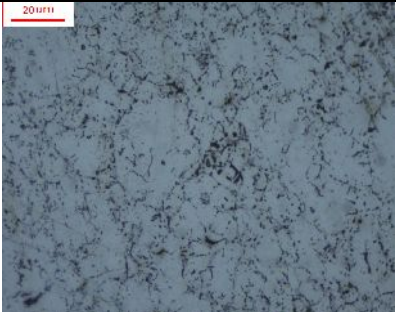
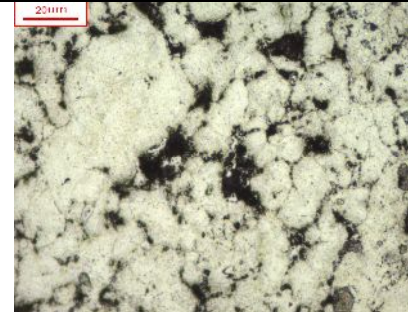
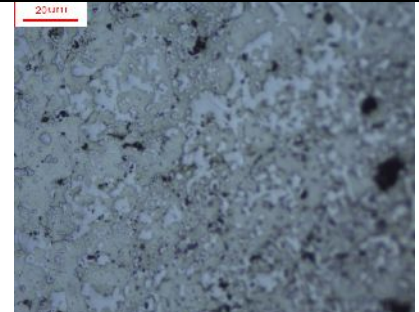
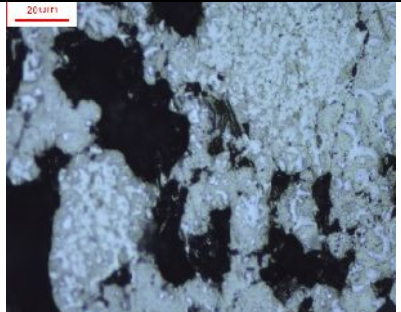
Imagens dos sinterizados captadas no microscópio óptico. Aumento em função das barras de escalas nas imagens.

Imagens por microscopia óptica das amostras sinterizadas por 60 minutos em forno micro-ondas.

	0% B ₄ C	1% B ₄ C	2% B ₄ C	3% B ₄ C
	A 4	A 10	A 16	A 22
1000°C				
	A 5	A 11	A 17	A 23
1050°C				
	A 6	A 12	A 18	A 24
1100°C				

Apêndice D

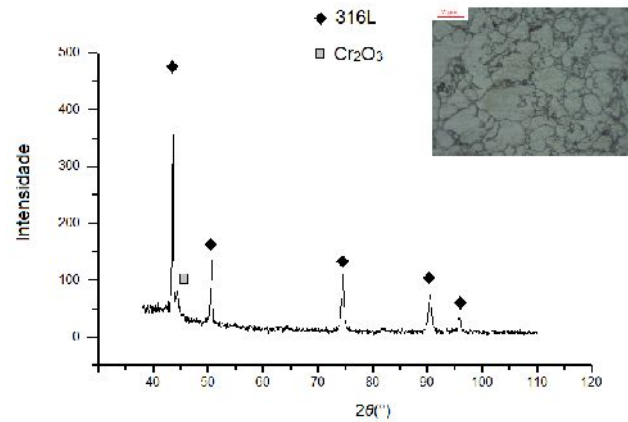
Imagens dos sinterizados captadas no microscópio óptico. Aumento em função das barras de escalas nas imagens
Imagens por microscopia óptica das amostras sinterizadas por 60 minutos em forno micro-ondas.

		0% B ₄ C	1% B ₄ C	2% B ₄ C	3% B ₄ C
		A 4	A 10	A 16	A 22
1000°C					
		A 5	A 11	A 17	A 23
1050°C					
		A 6	A 12	A 18	A 24
1100°C					

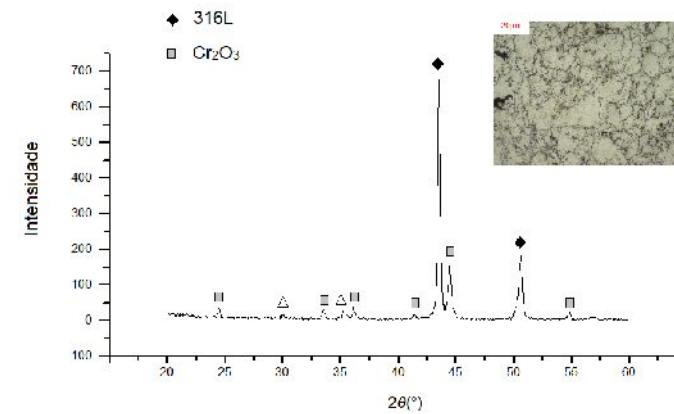
Apêndice E

Análise por difração de raios X (DRX)

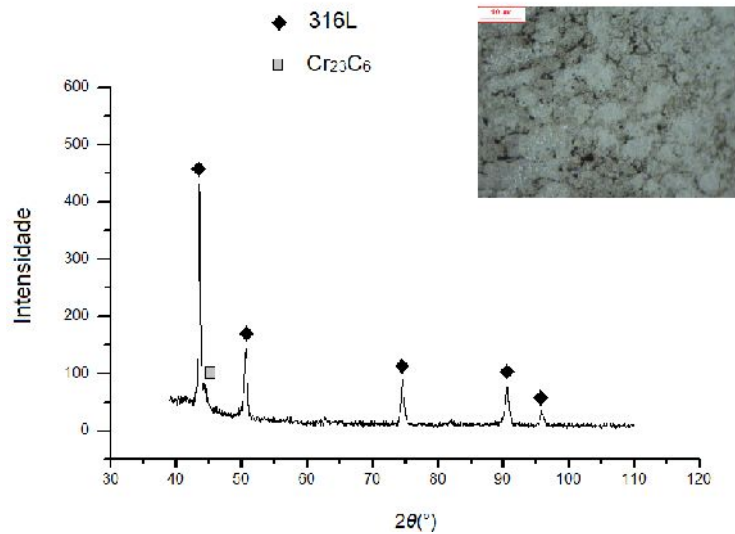
A15/1000 (Inox puro / 15 minutos / 1100°C)



A60/ 1100 (Inox puro / 60 minutos / 1100°C)



B60/1100 (1% B₄C / 60 minutos / 1100°C)



C60/1100 (2% B₄C / 60 minutos / 1100°C)

